

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-311681

(43)Date of publication of application : 07.11.2000

(51)Int.CI.

H01M 4/38
H01M 4/02
H01M 4/04
H01M 4/62
H01M 10/40

(21)Application number : 11-261516

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 16.09.1999

(72)Inventor : KAWAKAMI SOICHIRO
ASAO MASAYA

(30)Priority

Priority number : 10282087 Priority date : 18.09.1998 Priority country : JP

11050471 26.02.1999

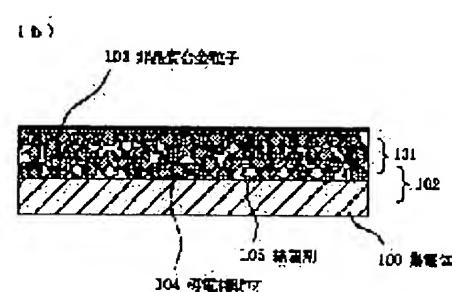
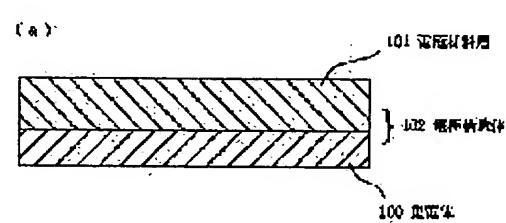
JP

(54) NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY, ELECTRODE STRUCTURAL BODY, SECONDARY BATTERY AND THEIR MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode structural body capable of contributing to a lithium secondary battery having a long cycle life, high capacity and high energy density.

SOLUTION: This electrode structural body is composed of a collector 100 and a negative electrode material layer 101 for a lithium secondary battery containing particles 103 containing, as a main constituent, an amorphous alloy having a nonstoichiometric ratio composition expressed by a formula Sn.A.X. In the formula, A represents at least one kind of transition metal, and X represents at least one kind selected from a group comprising O, F, N, Mg, Ba, Sr, Ca, La, Ce, Si, Ge, C, P,



BEST AVAILABLE COPY

B, Bi, Sb, Al, In, S, Se, Te and Zn. However, X may not be contained. In the number of atoms of the respective atoms in the formula, a relationship of Sn/(Sn+A+X)=20-80 atom.% should be satisfied.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-311681

(P2000-311681A)

(43)公開日 平成12年11月7日(2000.11.7)

(51)Int.Cl.⁷

H 01 M 4/38
4/02
4/04
4/62
10/40

識別記号

F I

H 01 M 4/38
4/02
4/04
4/62
10/40

テマコト^{*}(参考)

Z 5 H 0 0 3
D 5 H 0 1 4
A 5 H 0 2 9
Z
Z

審査請求 有 請求項の数58 O L (全47頁)

(21)出願番号

特願平11-261516

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(22)出願日 平成11年9月16日(1999.9.16)

(72)発明者 川上 総一郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(31)優先権主張番号 特願平10-282087

(72)発明者 浅尾 昌也

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(32)優先日 平成10年9月18日(1998.9.18)

(74)代理人 100069017

弁理士 渡辺 徳廣

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(31)優先権主張番号 特願平11-50471

(32)優先日 平成11年2月26日(1999.2.26)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

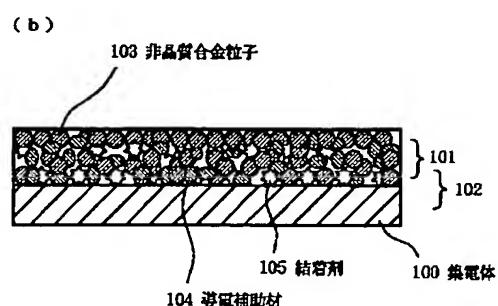
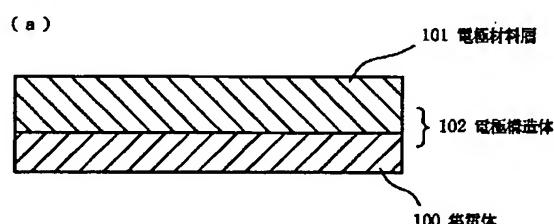
最終頁に統く

(54)【発明の名称】 二次電池用負極電極材、電極構造体、二次電池、及びこれらの製造方法

(57)【要約】

【課題】 サイクル寿命が長く、かつ、高容量、エネルギー密度の高い、リチウム二次電池に寄与する電極構造体を提供する。

【解決手段】 集電体100と、非化学量論比組成の非晶質Sn·A·X合金を主成分とした粒子103を含有するリチウム二次電池用負極電極材料層101とから構成され電極構造体。(上記式中、Aは、遷移金属の少なくとも一種を示し、Xは、O, F, N, Mg, Ba, Sr, Ca, La, Ce, Si, Ge, C, P, B, Bi, Sb, Al, In, S, Se, Te及びZnからなる群から選ばれた少なくとも一種を示す。ただし、Xは、含有されていなくてもよい。また、上記式の各原子の原子数において、Sn/(Sn+A+X)=20~80原子%の関係を持つ。)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 非化学量論比組成の非晶質Sn・A・X合金を主成分とした粒子を含有するリチウム二次電池用負極電極材。（上記式中、Aは、遷移金属の少なくとも一種を示し、Xは、O, F, N, Mg, Ba, Sr, Ca, La, Ce, Si, Ge, C, P, B, Bi, Sb, Al, In, S, Se, Te及びZnから成る群から選ばれた少なくとも一種を示す。ただし、Xは、含有されていなくてもよい。また、上記式の各原子の原子数において、 $Sn/(Sn+A+X) = 20\sim80$ 原子%の関係を持つ。）

【請求項2】 前記非晶質合金は、Cu K α 線のX線回折 $2\theta = 25^\circ \sim 50^\circ$ の範囲に現れるピークの半値幅が 0.2° 以上である請求項1記載の電極材。

【請求項3】 前記非晶質合金は、Cu K α 線のX線回折 $2\theta = 25^\circ \sim 50^\circ$ の範囲に現れるピークの半値幅が 0.5° 以上である請求項1記載の電極材。

【請求項4】 前記非晶質合金は、Cu K α 線のX線回折 $2\theta = 25^\circ \sim 50^\circ$ の範囲に現れるピークの半値幅が 1.0° 以上である請求項1記載の電極材。

【請求項5】 前記非晶質合金は、Cu K α 線のX線回折 $2\theta = 40^\circ \sim 50^\circ$ の範囲に現れるピークの半値幅が 0.5° 以上である請求項1記載の電極材。

【請求項6】 前記非晶質合金は、Cu K α 線のX線回折 $2\theta = 40^\circ \sim 50^\circ$ の範囲に現れるピークの半値幅が 1.0° 以上である請求項1記載の電極材。

【請求項7】 前記合金粒子のX線回折分析から計算される結晶子の大きさが 500 \AA 以下である請求項1記載の電極材。

【請求項8】 前記合金粒子のX線回折分析から計算される結晶子の大きさが 200 \AA 以下である請求項5記載の電極体。

【請求項9】 前記合金粒子のX線回折分析から計算される結晶子の大きさが 100 \AA 以下である請求項6記載の電極体。

【請求項10】 前記粒子の平均粒子径が $0.5\sim20\mu\text{m}$ である請求項1記載の電極材。

【請求項11】 前記粒子中の前記合金の含有量が30重量%以上である請求項1記載の電極材。

【請求項12】 さらに、接着剤として水溶性高分子材料を含有した請求項1記載の電極材。

【請求項13】 前記接着剤の含有量が $1\sim10$ 重量%である請求項12記載の電極材。

【請求項14】 前記粒子の含有量が $80\sim100$ 重量%である請求項1記載の電極材。

【請求項15】 前記遷移金属元素は、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Ti, V, Y, Sc, Zr, Nb, Hf, Ta, Wから選択される請求項1記載の電極材。

【請求項16】 さらに、前記合金粒子中に含有する酸素元素の含有量が 0.05 重量%以上 5 重量%以下である請求項1記載の電極材。

【請求項17】 さらに、前記合金粒子中に含有する酸素元素の含有量が 0.1 重量%以上 3 重量%以下である請求項1記載の電極材。

【請求項18】 さらに、前記合金粒子中に含有するフッ素元素の含有量が 5 重量%以下である請求項1記載の電極材。

【請求項19】 さらに、前記合金粒子中に含有するフッ素元素の含有量が 3 重量%以下である請求項1記載の電極材。

【請求項20】 前記粒子中に含有する酸素の含有量が $0.05\sim5$ 重量%である請求項1記載の電極材。

【請求項21】 前記粒子中に含有するフッ素原子の含有量が 5 重量%以下である請求項1記載の電極材。

【請求項22】 前記合金は、炭素を含有した合金である請求項1記載の電極材。

【請求項23】 前記合金は、Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca及びSrから成るグループ1、希土類金属元素から成るグループ2、並びにメタロイド元素から成るグループ3から成る3グループの中から選択される一元素を少なくとも含有する請求項1記載の電極材。

【請求項24】 前記合金は、Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca及びSrから成るグループ1、希土類金属元素から成るグループ2、並びにメタロイド元素から成るグループ3から成る3グループの中から選択される二元素を含有する請求項23記載の電極材。

【請求項25】 前記合金は、Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca及びSrから成るグループ1、希土類金属元素から成るグループ2、並びにメタロイド元素から成るグループ3から成る3グループの中から選択される三元素を少なくとも含有する請求項23記載の電極材。

【請求項26】 前記合金は、Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca及びSrから成るグループ1から選択された一元素と、希土類金属元素から成るグループ2から選択された一元素と、を少なくとも含有している請求項23記載の電極材。

【請求項27】 前記合金は、Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca及びSrから成るグループ1から選択される一元素と、メタロイド元素から成るグループ3から選択される一元素と、を少なくとも含有している請求項23記載の電極材。

【請求項28】 前記合金は、メタロイド元素から成るグループ3から選択される一元素と、希土類金属元素から成るグループ2から選択される一元素と、を少なくとも含有している請求項23記載の電極材。

【請求項29】 前記合金は、Pb, Bi, Al, Ga, In, Ti, Zn, Be, Mg, Ca及びSrから成るグループ1から選択された一元素、希土類金属元素から成るグループ2から選択された一元素、並びにメタロイド元素から成るグループ3から選択された一元素を少なくとも含有する請求項23記載の電極材。

【請求項30】 前記希土類金属元素は、La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選択される請求項23記載の電極材。

【請求項31】 前記メタロイド元素は、B, C, Si, P, Ge, As, Se, Sb, Teから選択される請求項23記載の電極材。

【請求項32】 前記合金は、Si, Ge, Al, Zn, Ca, La及びMgから成るグループから選択される一元素と、Co, Ni, Fe, Cr及びCuから成るグループから選択される一元素を含有している請求項1記載の電極材。

【請求項33】 前記合金は、Si, Ge, Al, Zn, Ca, La及びMgから成るグループから選択される一元素と、Co, Ni, Fe, Cr及びCuから成るグループから選択される一元素と、C, B及びPから成るグループから選択される一元素を含有している請求項1記載の電極材。

【請求項34】 前記合金粒子の平均粒径は0.5ミクロン以上20ミクロン以下である請求項1記載の電極材。

【請求項35】 前記合金粒子の平均粒径は0.5ミクロン以上10ミクロン以下である請求項1記載の電極材。

【請求項36】 前記合金粒子の比表面積は1m²/g以上である請求項1記載の電極材。

【請求項37】 前記合金粒子の比表面積は5m²/g以上である請求項1記載の電極材。

【請求項38】 前記合金が、Li元素を2原子%以上30原子%以下含有する請求項1記載の電極材。

【請求項39】 前記合金は、N及びSから選択される一種類以上の元素を1%以上30%以下含有している請求項1記載の電極材。

【請求項40】 前記請求項1乃至39のいずれかに記載の電極材及び電気化学反応でリチウムと合金化しない材料から成る集電体とから構成された電極構造体。

【請求項41】 前記電極材が集電体上に形成されている請求項40記載の電極構造体。

【請求項42】 前記電極構造体中の前記合金含有量が25重量%以上である請求項40記載の電極構造体。

【請求項43】 前記粒子中の前記合金の含有量が30重量%以上である請求項40記載の電極構造体。

【請求項44】 前記電極構造体が、前記電極材と結合剤から成る電極材料層と、集電体とから構成されている

請求項40記載の電極構造体。

【請求項45】 前記電極構造体が、前記電極材と導電補助材と結合剤から成る電極材料層と、集電体とから構成されている請求項40記載の電極構造体。

【請求項46】 前記結合剤が、水溶性有機高分子材料から成る請求項44または45記載の電極構造体。

【請求項47】 前記請求項40乃至46のいずれかに記載の電極構造体を用いた負極、電解質及び正極を具備し、リチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用した二次電池。

【請求項48】 前記正極は、充放電反応によるリチウムイオンのインターラートまたはデインターラートするリチウム元素含有の物質より成る請求項47記載の二次電池。

【請求項49】 前記正極は、充放電反応によるリチウムイオンのインターラート機能及びデインターラート機能を有し、非晶質相を有する正極活性物質材料によって構成されている請求項48記載の二次電池。

【請求項50】 前記正極活性物質材料は、非晶質金属酸化物を含む材料である請求項49記載の二次電池。

【請求項51】 リチウム二次電池用の電極構造体の製造方法において、前記請求項1乃至39のいずれかに記載の電極材を集電体上に配する工程を有することを特徴とする電極構造体の製造方法。

【請求項52】 プレス成形処理を用いて、前記電極材を前記集電体上に配する工程を有する請求項51に記載の電極構造体の製造方法。

【請求項53】 前記電極材に結合剤、必要に応じて溶媒を混合してペーストを調製した後、該ペーストを前記集電体上に配する工程を有する請求項51記載の電極構造体の製造方法。

【請求項54】 前記結合剤が、水溶性有機高分子材料から成る請求項53記載の電極構造体の製造方法。

【請求項55】 負極、電解質、正極を具備し、リチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用する二次電池の製造方法において、前記負極として請求項1乃至39のいずれかに記載の電極材を集電体上に配した電極構造体を用い、該電極構造体と前記正極とを前記電解質を介して対向配置する工程を有することを特徴とする二次電池の製造方法。

【請求項56】 プレス成形法によって、前記電極材を前記集電体上に配する工程を有する請求項55に記載の二次電池の製造方法。

【請求項57】 前記電極材に結合剤、必要に応じて溶媒を混合してペーストを調製した後、該ペーストを前記集電体上に配する工程を有する請求項55記載の二次電池の製造方法。

【請求項58】 前記結合剤が、水溶性有機高分子材料から成る請求項57記載の二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二次電池用負極電極材、電極構造体、リチウムの酸化反応及びリチウミオンの還元反応を利用したりチウム二次電池及びこれらの製造方法に関する。より詳細には、本発明は高容量でサイクル寿命の長い、二次電池用負極電極材、それを用いた電極構造体と二次電池及びそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、大気中に含まれるCO₂ガス量が増加しつつある為、室温効果により地球の温暖化が生じる可能性が指摘されている。火力発電所は化石燃料などを燃焼させて得られる熱エネルギーを電気エネルギーに変換しているが、燃焼によりCO₂ガスを多量に排出するためあらたな火力発電所は、建設することが難しくなって来ている。したがって、火力発電所などの発電機にて作られた電力の有効利用として、余剰電力である夜間電力を一般家庭に設置した二次電池に蓄えて、これを電力消費量が多い昼間に使用して負荷を平準化する。いわゆるロードレベリングが提案されつつある。

【0003】また、CO_x、NO_x、炭化水素などを含む大気汚染にかかる物質を排出しないという特徴とを有する電気自動車用途では、高エネルギー密度の二次電池の開発が期待されている。さらに、ブック型パーソナルコンピュータ、ワードプロセッサー、ビデオカメラ及び携帯電話等のポータブル機器の電源用途では、小型・軽量で高性能な二次電池の開発が急務になっている。

【0004】このような小型・軽量で高性能な二次電池としては、充電時の反応で、リチウミオンを層間からデインターラートするリチウムインターラーション化合物を正極物質に、リチウミオンを炭素原子で形成される六員環網状平面の層間にインターラートできるグラファイトに代表されるカーボン材料を負極物質に用いたロッキングチャーレー型のいわゆる“リチウミオン電池”の開発が進み、一部実用化されつつある。

【0005】しかし、この“リチウミオン電池”では、カーボン材料で構成される負極は理論的には炭素原子当たり最大1/6のリチウム原子しかインターラートできないため、金属リチウムを負極物質に使用したときのリチウム一次電池に匹敵する高エネルギー密度の二次電池は実現できない。もし、充電時に“リチウミオン電池”的カーボンからなる負極に理論量以上のリチウム量をインターラートしようとした場合あるいは高電流密度の条件で充電した場合には、カーボン負極表面にリチウム金属がデンドライト（樹枝）状に成長し、最終的に充放電サイクルの繰り返しで負極と正極間の内部短絡に至る可能性がありグラファイト負極の理論容量を越える“リチウミオン電池”では十分なサイクル寿命を得られない。

【0006】一方、金属リチウムを負極に用いる高容量

のリチウム二次電池が高エネルギー密度を示す二次電池として注目されているが、実用化に至っていない。その理由は、充放電のサイクル寿命が極めて短いためである。充放電のサイクル寿命が極めて短い主原因としては、金属リチウムが電解液中の水分などの不純物や有機溶媒と反応して絶縁膜が形成されたり、金属リチウム箔表面が平坦でなく電界が集中する箇所があり、これが原因で充放電の繰り返しによってリチウム金属がデンドライト状に成長し、負極と正極間の内部短絡を引き起こし寿命に至ることにあると、考えられている。

【0007】また、上述のリチウムのデンドライトが成長して負極と正極が短絡状態となった場合、電池の持つエネルギーがその短絡部において短時間に消費されるため、電池が発熱したり、電解液の溶媒が熱により分解してガスを発生し、電池内の内圧が高まったりすることがある。いずれにしても、デンドライトの成長により、短絡による電池の損傷や寿命低下が引き起こされ易くなる。

【0008】上述の金属リチウム負極を用いた二次電池の問題点である、金属リチウムと電解液中の水分や有機溶媒との反応進行を抑えるために、負極にリチウムとアルミニウムなどからなるリチウム合金を用いる方法が提案されている。しかしながら、この場合、リチウム合金が硬いためにスパイラル状に巻くことができないのでスパイラル円筒形電池の作製ができないこと、サイクル寿命が充分に伸びないこと、金属リチウムを負極に用いた電池に匹敵するエネルギー密度は充分に得られないこと、などの理由から、広範囲な実用化には至っていないのが現状である。

【0009】この他、充電時にリチウムと合金を形成する金属として、前記のアルミニウムや、カドミウム、インジウム、スズ、アンチモン、鉛、ビスマス等が挙げられており、これら金属や、これら金属からなる合金、及び、これら金属とリチウムの合金を負極に用いた二次電池が、特開平8-64239号公報、特開平3-62464号公報、特開平2-12768号公報、特開昭62-113366号公報、特開昭62-15761号公報、特開昭62-93866号公報、特開昭54-78434号公報に開示されている。

【0010】しかし、これら公開公報に記載の二次電池では負極の形状を明示しておらず、また上記合金材料を一般的な形状である箔状を含む板状部材として二次電池（リチウムを活物質とした二次電池）の負極として用いた場合、電極材料層における電池反応に寄与する部分の表面積が小さく、大電流での充放電が困難である。

【0011】更に、上記合金材料を負極として用いた二次電池では、充電時のリチウムとの合金化による体積膨張、放出時に収縮が起こり、この体積変化が大きく、電極が歪みを受けて亀裂が入る。そして、充放電サイクルを繰り返すと微粉化が起こり、電極のインピーダンスが

上昇し、電池サイクル寿命の低下を招くという問題があるために実用化には至っていないのが現状である。

【0012】一方、8TH INTERNATIONAL MEETING ON LITHIUM BATTERIESのEXTENDED ABSTRACTS WED-2 (P69~72)において、直径0.07mmの銅ワイヤーに、電気化学的に、スズ、もしくは合金を堆積させることで、粒子サイズの細かい(200~400nm)層を形成することができ、堆積層の厚みを薄く(約3μm)した電極とリチウムを対極にした電池で、充放電サイクル寿命が向上すると報告されている。

【0013】上記文献では、0.25mA/cm²の電流密度で、1.7Li/Sn(スズ1原子当たり1.7個のLiと合金化する)まで充電し、0.9V vs Li/Li⁺までの放電を繰り返した評価において、直径1.0mmの銅線の集電体上に同様にスズ合金を堆積させて得られた粒子サイズ(粒径)が2000~4000nmの電極に対して、200~400nmのスズ粒子の電極が約4倍、Sn_{0.91}Ag_{0.09}合金電極が約9倍、Sn_{0.72}Sb_{0.28}合金電極が約11倍寿命が向上すると報告されている。

【0014】しかし、上記文献は、対極にリチウムを用いて評価されたもので、実際の電池形態での結果は報告されておらず、また、前記のようなサイズの粒子からなる電極は、直径0.07mmの銅線の集電体上に堆積させて作製したものであり、実用的な電極形状のものではない。また、上述したように、直径1.0mmといった広い面積の領域上に同様の方法でスズ合金を堆積させた場合粒子サイズ(粒径)が2000~4000nmである層が形成されるが電池としての寿命が著しく低下している。

【0015】特開平5-190171号公報、特開平5-47381号公報、特開昭63-114057号公報、特開昭63-13264号公報では、各種リチウム合金を使用した電池において、及び特開平5-234585号公報ではリチウム表面にリチウムと金属間化合物を生成しにくい金属粉と一緒に負極に付着させデンドライトの析出を抑制し、充電効率を高めサイクル寿命を向上させた電池が開示されている。しかし、いずれも負極の寿命を飛躍的に伸ばす決定的な方法となり得ていない。

【0016】特開昭63-13267号公報では、板状のアルミニウム合金を主な例とした非晶質合金とリチウムとを電気化学的に合金化したリチウム合金を負極に用いた、充放電特性の優れたりチウム二次電池が開示されているが、高容量を維持し、かつ実用領域のサイクル寿命の電池は実現できていない。

【0017】また、特開平10-223221号公報では、Al, Ge, Pb, Si, Sn, Znの元素の低結晶または非晶質の金属間化合物を負極に用いた、高容量

でサイクル特性に優れた二次電池が開示されているが、金属間化合物の低結晶化または非晶質化は困難であり、高容量で且つ長サイクル寿命の電池は実現できていない。

【0018】このように、リチウム二次電池(以後充放電によるリチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用した二次電池を、カーボン材料を負極に用いる“リチウムイオン電池”も含めて、リチウム二次電池と呼ぶことにする)では、エネルギー密度の増大やサイクル寿命の長寿命化が大きな課題となっている。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、特にリチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用した二次電池に有用な二次電池用負極電極材および電極構造体、サイクル寿命が長い、高エネルギー密度の二次電池及びこれらの製造方法を提供することを目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウム二次電池用負極電極材は、非化学量論比組成の非晶質Sn·A·X合金を主成分とした粒子を含有することを特徴とするものである。(上記式中、Aは、遷移金属の少なくとも一種を示し、Xは、O, F, N, Mg, Ba, Sr, Ca, La, Ce, Si, Ge, C, P, B, Bi, Sb, Al, In, S, Se, Te及びZnから成る群から選ばれた少なくとも一種を示す。ただし、Xは、含有されなくてよい。また、上記式の各原子の原子数において、Sn/(Sn+A+X)=20~80原子%の関係を持つ。)

【0021】上記記載の「非化学量論比組成の合金」は、二種以上の金属元素が簡単な整数比で結合していない合金のことである。この「非化学量論比組成の合金」は、二種以上の金属元素が簡単な整数比で結合している金属間化合物とは、相違するものである。より具体的には、既に周知となっている金属間化合物(規則的な原子配列を有し構成金属とは全く異なる結晶構造を取る)の元素組成、即ち二種以上の金属元素が簡単な整数比で結合している構造式で表される組成(化学量論組成)、からずれた組成を本発明では「非化学量論組成」と呼称する。

【0022】本発明の電極構造体は、前記リチウム二次電池用負極電極材及び電気化学反応でリチウムと合金化しない材料から成る集電体とから構成されたことを特徴とするものである。

【0023】本発明の二次電池は、前記電極構造体の負極と電解質とリチウムイオンのインターラート物質である正極とから構成されたことを特徴とするものである。

【0024】本発明の電極構造体の製造方法は、リチウム二次電池用の電極構造体の製造方法において、前記二

次電池用負極電極材を集電体上に配する工程を有することを特徴とするものである。

【0025】本発明の二次電池の製造方法は、負極、電解質、正極を具備し、リチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用する二次電池の製造方法であって、前記負極として前記二次電池用負極電極材を集電体上に配した電極構造体を用い、該電極構造体と前記正極とを前記電解質を介して対向配置する工程を有することを特徴とするものである。

【0026】以下、本発明を具体的に説明する。本発明の二次電池用負極電極材（以下、電極材と略記する。）は、非化学量論比組成の非晶質Sn・A・X合金を主成分とした粒子を含有する材料からなることが好ましい。【0027】非晶質Sn・A・X合金において、Aは、遷移金属の少なくとも一種を示し、Xは、O、F、N、Mg、Ba、Sr、Ca、La、Ce、Si、Ge、C、P、B、Bi、Sb、Al、In、S、Se、Te及びZnから成る群から選ばれた少なくとも一種を示す。ただし、Xは含有されていても、あるいは含有されていなくてもよい。また、上記式の各原子の原子数において、合金中の全元素（スズ原子とA原子とX原子の合計）の原子の数に対するスズ原子の数の割合が $Sn/(Sn+A+X) = 20\sim80$ 原子%の関係を持つのが好ましい。

【0028】前記非晶質合金は、CuK α 線のX線回折 $2\theta=25^\circ\sim50^\circ$ の範囲に現れるピークの半値幅が 0.2° 以上、好ましくは 0.5° 以上、さらに好ましくは 1.0° 以上であることが望ましい。

【0029】また、前記非晶質合金は、CuK α 線のX線回折 $2\theta=40^\circ\sim50^\circ$ の範囲に現れるピークの半値幅が 0.5° 以上、好ましくは 1.0° 以上であることが望ましい。

【0030】前記合金粒子のX線回折分析から計算される結晶子の大きさが 500 \AA 以下、好ましくは 200 \AA 以下、さらに好ましくは 100 \AA 以下であることが望ましい。前記粒子の平均粒子径が $0.5\sim20\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.5\sim10\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0031】前記粒子中の前記合金の含有量が 30 重量%以上であることが好ましい。さらに、電極材には、接着剤として水溶性高分子材料を含有するものとすることができる。前記接着剤の含有量が $1\sim10$ 重量%であることが好ましい。

【0032】電極材中の前記粒子の含有量が $80\sim100$ 重量%であることが好ましい。

【0033】前記遷移金属元素は、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt、Au、Ti、V、Y、Sc、Zr、Nb、Hf、Ta、Wから選択されることが好ましい。

【0034】前記合金粒子には、少量元素として酸素元

素もしくはフッ素元素または酸素元素及びフッ素元素を含有させても良い。前記合金粒子中に含有する酸素元素の含有量が 0.05 重量%以上 5 重量%以下、好ましくは 0.1 重量以上 3 重量%以下であるのが望ましい。

【0035】さらに、前記合金粒子中に含有するフッ素元素の含有量が 5 重量%以下、好ましくは 3 重量%以下であるのが望ましい。また、前記粒子中に含有する酸素の含有量が $0.05\sim5$ 重量%であることが好ましい。また、前記粒子中に含有するフッ素原子の含有量が 5 重量%以下であることが好ましい。

【0036】前記合金は、炭素を含有した合金であることが好ましい。前記合金は、Pb、Bi、Al、Ga、In、Tl、Zn、Be、Mg、Ca及びSrから成るグループ1、希土類金属元素から成るグループ2、並びにメタロイド元素から成るグループ3から成る3グループの中から選択される一元素を少なくとも含有するものとすることができる。

【0037】前記メタロイド元素は、B、C、Si、P、Ge、As、Se、Sb、Teから選択されるものが好ましい。

【0038】前記希土類金属元素は、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選択されるものが好ましい。

【0039】前記合金は、Pb、Bi、Al、Ga、In、Tl、Zn、Be、Mg、Ca及びSrから成るグループ1、希土類金属元素から成るグループ2、並びにメタロイド元素から成るグループ3から成る3グループの中から選択される二元素を含有するものとと/orすることができる。

【0040】前記合金は、Pb、Bi、Al、Ga、In、Tl、Zn、Be、Mg、Ca及びSrから成るグループ1から選択される一元素と、希土類金属元素から成るグループ2から選択される一元素と、を少なくとも含有しているものとと/orすることができる。

【0041】前記合金は、Pb、Bi、Al、Ga、In、Tl、Zn、Be、Mg、Ca及びSrから成るグループ1から選択される一元素と、メタロイド元素から成るグループ3から選択される一元素と、を少なくとも含有しているものとと/orすることができる。

【0042】前記合金は、メタロイド元素から成るグループ3から選択される一元素と、希土類金属元素から成るグループ2から選択される一元素と、を少なくとも含有しているものとと/orすることができる。

【0043】前記合金は、Pb、Bi、Al、Ga、In、Tl、Zn、Be、Mg、Ca及びSrから成るグループ1、希土類金属元素から成るグループ2、並びにメタロイド元素から成るグループ3から成る3グループの中から選択される三元素を少なくとも含有するものとと/orすることができる。

【0044】前記合金は、Pb、Bi、Al、Ga、In

n, Ti, Zn, Be, Mg, Ca及びSrから成るグループ1から選択された一元素、希土類金属元素から成るグループ2から選択された一元素、並びにメタロイド元素から成るグループ3から選択された一元素を少なくとも含有するものとすることができる。

【0045】前記合金は、Si, Ge, Al, Zn, Ca, La及びMgから成るグループから選択される一元素と、Co, Ni, Fe, Cr及びCuから成るグループから選択される一元素を含有しているものとすることができる。

【0046】前記合金は、Si, Ge, Al, Zn, Ca, La及びMgから成るグループから選択される一元素と、Co, Ni, Fe, Cr及びCuから成るグループから選択される一元素と、C, B及びPから成るグループから選択される一元素を含有しているものとすることができる。

【0047】前記合金粒子の平均粒径は0.5ミクロン以上20ミクロン以下、好ましくは1ミクロン以上10ミクロン以下であるのが望ましい。前記合金粒子の比表面積は $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上であるのが望ましい。前記合金が、Li元素を2原子%以上30原子%以下含有するのが好ましい。前記合金は、N及びSから選択される一種類以上の元素を1%以上30%以下含有しているものとすることができる。

【0048】次に、本発明の電極構造体は、前記電極材及び電気化学反応でリチウムと合金化しない材料から成る集電体とから構成される。

【0049】前記電極材が集電体上に形成されているのが好ましい。前記電極構造体中の前記合金含有量が25重量%以上であるのが好ましい。前記粒子中の前記合金の含有量が30重量%以上であるのが好ましい。前記電極材が前記粒子の接着剤として水溶性有機高分子材料を含有しているのが好ましい。

【0050】次に、本発明の二次電池は、上記の電極構造体を用いた負極、電解質、正極を備し、リチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用した二次電池である。

【0051】前記正極は、充放電反応によるリチウムイオンのインターラート機能及びリチウムイオンのディンターカレート機能を有し、非晶質相を有する正極活性質材料によって構成されているのが好ましい。前記正極活性質材料は、非晶質金属酸化物を含む材料であるのが好ましい。

【0052】次に、本発明の電極構造体の製造方法は、上記の電極材を集電体上に配する工程を有することを特徴とする。

【0053】プレス成形法によって、前記電極材を前記集電体上に形成する工程を有するのが好ましい。前記電極材に接着剤を混合し、必要に応じて溶媒を添加してペーストを調製した後、該ペーストを前記集電体上に配す

る工程を有するのが好ましい。

【0054】次に、本発明の二次電池の製造方法は、負極、電解質、正極を備し、リチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用する二次電池の製造方法であって、前記負極として上記の電極材を集電体上に配した電極構造体を用い、該電極構造体と前記正極とを前記電解質を介して対向配置する工程を有することを特徴とする。

【0055】プレス成形法によって、前記電極材を前記集電体上に形成する工程を有するのが好ましい。前記電極材をペースト状に成形した後、該ペーストを前記集電体上に配する工程を有するのが好ましい。

【0056】

【発明の実施の形態】本発明者らは、電気化学反応でリチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用した二次電池において、負極に、少なくとも充電時の電気化学反応でリチウムと合金化する、非化学量論比組成の非晶質Sn·A·X合金を主成分とした粒子（以下、「非晶質合金粒子」と記す）を含有する電極材を用いた電極構造体を使用することで、高容量で長寿命のリチウム二次電池を提供できることを見出した。

【0057】〔電極構造体〕図1は、本発明の電気化学反応でリチウムと合金化する、非化学量論比組成の非晶質合金粒子を含有する電極材を用いた電極構造体102の断面を模式的に示す概念図である。図1(a)は集電体100上に、上記のリチウムと合金化する非晶質合金粒子を含有する電極材料層101が設けられた電極構造体102を示す。図1(b)は、非晶質合金粒子を含有する電極材料層101が設けられた電極構造体102が、粉末状の電気化学反応でリチウムと合金化する非化学量論比組成の非晶質合金粒子103と導電補助材104と接着剤105から構成されていることを示している。尚、同図では、集電体100の片面のみに電極材料層101が設けられているが、電池の形態によっては集電体100の両面に設けることができる。

【0058】負極が電気化学反応でリチウムとの合金を形成する非化学量論比組成の非晶質合金粒子から形成されていることで、粒子間にスキマ（空間）ができ、充電時の非晶質合金粒子の膨張が許容できる空間が確保されるため、電極の破壊が抑制される。さらにこの非晶質合金粒子が、非晶質相を有することで、リチウムとの合金化時に体積膨張が低減できる。そのため、リチウム二次電池の負極に用いた場合は充放電での負極の電極材料層の膨張収縮が少なく、充放電サイクルの繰り返しによつても性能低下が少ない二次電池を達成することが可能になる。仮に負極が電気化学反応でリチウムとの合金を形成する板状の金属から成っていた場合、充電時の負極の膨張は大きく、充電と放電のくり返しにより、クラックが起き、負極の破壊が起こり、長寿命の二次電池を達成することはできない。

【0059】以下では、電極構造体102の作製方法の一例について説明する。

【0060】(1) 図1(a)の電極構造体102において、リチウムと合金化する非晶質合金粒子を含有する電極材料層101は、非晶質相を有する非晶質合金粒子のプレス成形などの手法にて直接集電体100上に形成することができる。

【0061】(2) 図1(b)の電極構造体102において、リチウムと合金化する非晶質合金粒子103、導電補助材104、接着剤105を混合し、溶媒を添加して粘度を調整して、ペーストを調製する。ついで、ペーストを集電体100上に塗布し、乾燥して電極構造体102を形成する。必要に応じてロールプレス等で厚みを調整する。

【0062】〔集電体100〕集電体100は、充電時の電極反応で消費する電流を効率よく供給するあるいは放電時の発生する電流を集電する役目を担っている。特に電極構造体100を二次電池の負極に適用する場合、集電体100を形成する材料としては、電気伝導度が高く、かつ、電池反応に不活性な材質が望ましい。好ましい材質としては、電気化学反応でリチウムと合金化しない材料であり、銅、ニッケル、鉄、ステンレススチール、チタンから選択される一種類以上の金属材料から成るものが挙げられる。また、集電体の形状としては、板状であるが、この“板状”とは、厚みについては実用の範囲上で特定されず、厚み約100μm程度もしくはそれ以下のいわゆる“箔”といわれる形態をも包含する。また、板状であって、例えばメッシュ状、スポンジ状、繊維状をなす部材、パンチングメタル、エキスバンドメタル等を採用することもできる。

【0063】〔電極材料層〕電極材料層は、電気化学反応でリチウムとの合金を形成する非化学量論比組成の非晶質合金粒子を含有する電極材から構成される層で、前記非晶質合金粒子のみで構成された層であっても、非晶質合金粒子と導電補助材や接着剤としての高分子材などの複合化された層であってもよい。前記非晶質合金粒子を電極材料層の主材料に採用することで、リチウム二次電池の負極に使用した場合、電極材料層の充電時の膨張及び充放電のくり返しにより発生するクラックが抑制される。

【0064】前記複合化された層は、非晶質合金粒子に、適宜、導電補助材、接着剤を加え混合し、塗布し、加圧成形して形成される。容易に塗布できるようにするために、上記混合物に溶剤を添加してペースト状にすることも好ましい。上記の塗布方法としては、例えば、コーター塗布方法、スクリーン印刷法が適用できる。また、溶剤を添加することなく上記主材と導電補助材と接着剤を、あるいは接着剤を混合せずに上記主材と導電補助材のみを、集電体上に加圧成形して、電極材料層を形成することも可能である。

【0065】本発明における非化学量論比組成の合金とは、二種以上の金属元素が簡単な整数比で結合していない合金を示す。ちなみに、二種以上の金属元素が簡単な整数比で結合、規則的な原子配列を有し構成金属とは全く異なる結晶構造を取るものは金属間化合物として知られているが、本発明の非化学量論比組成の合金は該金属間化合物とは異なるものである。例えば、Sn-Co合金では、SnとCoの原子比が簡単な整数比で表される、 Sn_2Co_3 、 $SnCo$ 、 Sn_2Co の組成が金属間化合物であることが一般的に広く知られているが、本発明の非化学量論組成のSn-Co合金の組成比は、後述の実施例に示す様にこれらの金属間化合物の組成比からずれている。

【0066】非晶質合金粒子の調製は、原料として、2種類以上の元素、好ましくは3種類以上の元素、より好ましくは4種類以上の元素を用いて、非晶質合金を調製する。上記元素で主元素のスズ以外の元素としては、主元素との原子寸法比が約10%以上異なる元素を選択するのが望ましい。例えばスズの原子半径の1.1倍以上の原子半径の元素としてはCe, Sr, Ba, Ca, Pb, Bi, Laなどが挙げられ、0.9倍以下の原子半径の元素としてはRu, Ge, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, S, P, Si, Be, B, C, Nなどが挙げられる。また、主元素以外の元素は合金の調製装置を形成する材料から混入してもよい。

【0067】非晶質合金粒子の調製方法としては、各種粉碎機(ミル)で直接原料の混合、合金化、非晶質化を同時に用いる方法が挙げられる。また、原料を混合した後、溶融させて合金浴湯を急冷する、単ロールあるいは双ロール急冷法、ガスマトマイズ法、水アトマイズ法、ディスク式アトマイズ法、遠心急冷法、などの方法で非晶質化した合金を調製し、各種粉碎機(ミル)で微粉末化さらに非晶質化を促進する方法も挙げられる。微粉化によって比表面積を高めることができる。

【0068】上記粉碎機(ミル)としては、粉碎能力の高いものがよく、例としてはローラミル、高速回転ミル、容器駆動媒体ミル(ボールミル)、媒体攪拌ミル、ジェットミル、などが使用できる。例えば、本発明の実施例ではボールの衝突を利用した各種粉末の冷間圧接と破碎を繰り返す過程で合金化が可能な遊星ボールミルや振動ボールミルなどの容器駆動媒体ミルを合金化と非晶質化に用いるのが好ましい。

【0069】上記機械的粉碎混合の処理雰囲気としては、アルゴンガスや窒素ガスに代表される不活性ガス雰囲気が好ましい。上記粉碎混合装置への生成物の付着を抑えるためにアルコール類を処理時に添加することもできる。添加するアルコールの量としては、1重量%以上10重量%以下が好ましく、1重量%以上5重量%以下がより好ましい。

【0070】上記機械的粉碎混合装置の代表例である、

ボールミルを使用した機械粉碎混合による非晶質相を有する合金粒子の調製では、ポット(容器)及びボールの材質、ボールの大きさ(直径)と数量、原料の量、粉碎混合速度、などの最適化が重要である。ポット及びボールの材質としては、硬いもの(高硬度)、高密度、熱伝導性が高いもの、であることが必要であり、好適なものとしてはステンレススチールなどが挙げられる。ボールの大きさは取り扱いが容易な範囲で小さいものが好ましい。上記各種のパラメーターが与える影響に関しては、ボールの運動量が合金化のために必要なエネルギーを与え、ボールとポット(容器)内壁の熱伝導と放熱速度が非晶質化に必要な冷却速度を与えると考えられる。

【0071】非晶質相を有する合金粒子の原料としては、前記非晶質Sn・A・X合金の成分であるSn、Aの遷移金属、XのO、F、N、Mg、Ba、Sr、Ca、La、Ce、Si、Ge、C、P、B、Bi、Sb、Al、In、S、Se、Te及びZnのそれぞれの単体の元素を原料として用いても良く、さらに前記グループ1、2、3の元素を含む原料等を用いても良い。原料の形状としては粉末形状が好ましい。

【0072】結着剤としては、高分子材料が好ましく、高分子材料としては非水溶性有機高分子材料も使用可能であるが、水溶性有機高分子材料がより好ましい。

【0073】上記非水溶性有機高分子材料の例としては、ポリビニルフルオライド、ポリビリニデンフルオライド、4フッ化エチレンポリマー、3フッ化エチレンポリマー、2フッ化エチレンポリマー、エチレン-4フッ化エチレン共重合ポリマー、4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合ポリマー、4フッ化エチレン-パーカルオロアルキルビニルエーテル共重合ポリマーや3フッ化塩化エチレンポリマーなどのフッ素含有ポリマー、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、エチレン-プロピレンジエンターポリマー、シリコン樹脂、ポリ塩化ビニル、またはポリビニルブチラールが挙げられる。

【0074】特に、本発明の好ましい結着剤の水溶性高分子材料の具体例としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、イソプロピルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、シアノエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、でんぶん、デキストラン、ブルラン、ポリサルコシン、ポリオキシエチレン、ポリN-ビニルビロリドン、アラビアガム、トラガカントゴム、またはポリビニルアセテートなどが挙げられる。

【0075】上記結着剤の電極材料層を占める割合は、充電時により多くの活物質量を保持するために、1~20重量%の範囲とすることが好ましく、2~10重量%の範囲とすることがより好ましい。

【0076】導電補助材としては、アセチレンブラックやケッテンブラックなどの非晶質炭素や黒鉛構造炭素などの炭素材、ニッケル、銅、銀、チタン、白金、アルミニウム、コバルト、鉄、クロム、などが用いられる。当該導電補助材としては、例えば炭素材料や金属材料を、好ましくは電極材料層の0~30重量%の範囲で配合して用いる。上記導電補助材の形状として好ましくは、球状、フレーク状、フィラメント状、繊維状、スパイク状、針状、などが挙げられ、より好ましくは、これらの形状から選択される異なる二種類以上の形状を採用することにより、電極材料層形成時のパッキング密度を上げて電極構造体のインピーダンスを低減することができる。

【0077】〔活物質層の適正密度〕本発明の非晶質合金粒子は、従来の黒鉛等の炭素材料に比べて、充電時に体積膨張があるために、非晶質合金粒子を主に用いて集電体上に作製した活物質層(電極材料層)の密度は、高すぎると充電時の体積膨張で集電体とのはがれを引き起こし、低すぎると粒子間の接触抵抗が増し集電能が低下するので、好ましくは2.0~3.5g/cm³の範囲、より好ましくは2.3~3.0g/cm³の範囲であることがよい。

【0078】〔非晶質金属〕電気化学反応でリチウムとの合金を形成する非晶質合金粒子が、短距離秩序性はあるが長距離秩序性はない非晶質相を含有することで、リチウムとの合金化時に大きな結晶構造の変化を伴わないので、体積膨張は小さい。そのため、リチウム二次電池の負極に用いた場合は充放電での負極の電極材料層の膨張収縮が少なく、充放電サイクルの繰り返しによっても負極のクラックや破壊が起きにくく性能低下が少ない二次電池を達成することが可能になる。

【0079】非晶質合金粒子が非晶質相を含むかもしくは非晶質であるかは、以下の分析方法により確認することができる。

【0080】Cu K α 線源によるX線回折分析による回折角に対するピーク強度をとったX線回折チャートでは、本来、結晶質のピークはシャープ出るのに対し、非晶質相を含有して來るとピークの半価幅が広がりブロードなピークとなり、完全に非晶質になるとX線回折ピークは全く認められなくなる。また、X線回折分析の結果から計算される、ある原子からどれだけ隔たった点に他の原子がどれだけ存在しているかを示す関数である動径分布関数では、原子間距離が一定の結晶に見られる特定の距離の点に鋭いピークが現われるものとは異なり、非晶質では原子の大きさ付近の短距離での密度は大きいが離れた長距離での密度は小さくなる。

【0081】電子線回折分析によって得られる電子線回折パターンでは、結晶のスポットパターンから非晶質に移っていくとリングパターン→ディフューズリングパターン→ハローパターンへと変化していく。ディフューズ

リングパターンだと非晶質相を有し、ハローパターンだと非晶質だと判断することができる。

【0082】さらに、示差走査熱量測定DSC (differential scanning calorimeter) 分析では、非晶質相を有した金属粉の加熱（例えばスズ合金であれば200°Cから600°C程度の範囲）で結晶化による発熱ピークが観測される。

【0083】非晶質相を有する合金粒子は、非化学量論比組成のSn·A·X合金を主成分とした粒子である。Aは遷移金属の少なくとも一種を示し、Xは、O, F, N, Mg, Ba, Sr, Ca, La, Ce, Si, Ge, C, P, B, Bi, Sb, Al, In, S, Se, Te及びZnから成る群から選ばれた少なくとも一種を示し、ただしXは、含有されていなくてもよい。

【0084】また、非晶質相を有する合金粒子は、Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca及びSrから成るグループ1、希土類金属元素から成るグループ2、並びにメタロイド元素から成るグループ3から成る3グループの中から選択される一元素を少なくとも含有するものとすることができる。

【0085】また、非晶質相を有する合金粒子は、Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca及びSrから成るグループ1、希土類金属元素から成るグループ2、並びにメタロイド元素から成るグループ3から成る3グループの中から選択される二元素を含有するものとすることができる。

【0086】また、非晶質相を有する合金粒子は、Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca及びSrから成るグループ1から選択される一元素と、希土類金属元素から成るグループ2から選択される一元素と、を少なくとも含有しているものとすることができる。

【0087】また、非晶質相を有する合金粒子は、Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca及びSrから成るグループ1から選択される一元素と、メタロイド元素から成るグループ3から選択される一元素と、を少なくとも含有しているものとすることができる。

【0088】また、非晶質相を有する合金粒子は、メタロイド元素から成るグループ3から選択される一元素と、希土類金属元素から成るグループ2から選択される一元素と、を少なくとも含有しているものとすることができる。

【0089】また、非晶質相を有する合金粒子は、Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca及びSrから成るグループ1、希土類金属元素から成るグループ2、並びにメタロイド元素から成るグループ3から成る3グループの中から選択される三元素を少なくとも含有する合金を含むものとすることができる。

【0090】また、非晶質相を有する合金粒子は、Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca及びSrから成るグループ1から選択された一元素、希土類金属元素から成るグループ2から選択された一元素、並びにメタロイド元素から成るグループ3から選択された一元素を少なくとも含有する合金を含むものとすることができる。

【0091】また、非晶質相を有する合金粒子は、Si, Ge, Al, Zn, Ca, La及びMgから成るグループから選択される一元素と、Co, Ni, Fe, Cr及びCuから成るグループから選択される一元素を含有する合金を含むものとすることができる。

【0092】また、非晶質相を有する合金粒子は、Si, Ge, Al, Zn, Ca, La及びMgから成るグループから選択される一元素と、Co, Ni, Fe, Cr及びCuから成るグループから選択される一元素と、C, B及びPから成るグループから選択される一元素を含有する合金を含むものとすることができる。

【0093】原子のサイズの異なる元素を2種類以上使用することで、非晶質化は起こりやすくなる。上記2元素の原子サイズは10%以上異なるのが好ましく、12%以上異なるのがより好ましい。さらに、原子のサイズの異なる3元素以上を使用することでパッキング密度があがり、原子の拡散を容易でなくすることによって非晶質状態がより安定になり、非晶質化がさらに容易に起こりやすくなる。

【0094】前記前記遷移金属元素は、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Ti, V, Y, Sc, Zr, Nb, Hf, Ta, Wから選択される元素であることが好ましい。

【0095】前記希土類金属元素は、La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選択される元素であることが好ましい。

【0096】前記メタロイド元素は、B, C, Si, P, Ge, As, Se, Sb, Teから選択される元素であることが好ましい。

【0097】非晶質相を有する合金粒子は、酸素元素、フッ素元素、炭素を含有を含有するものとすることができる。

【0098】より具体的な、非晶質相を有する合金粒子としては、Aの元素である遷移金属元素より選択したCo, Ni, Fe, Cu, Mo, Cr, Ag, Zr, Ti, Nb, Y, Mnから構成される、Sn-Co非晶質合金, Sn-Ni非晶質合金, Sn-Fe非晶質合金, Sn-Cu非晶質合金, Sn-Mo非晶質合金, Sn-Cr非晶質合金, Sn-Ag非晶質合金, Sn-Zr非晶質合金, Sn-Ti非晶質合金, Sn-Nb非晶質合金, Sn-Y非晶質合金, Sn-Co-Ni非晶質合

金, Sn-Co-Cu非晶質合金, Sn-Co-Fe非晶質合金, Sn-Co-Ag非晶質合金, Sn-Co-Mo非晶質合金, Sn-Co-Nb非晶質合金, Sn-Ni-Cu非晶質合金, Sn-Ni-Fe非晶質合金, Sn-Cu-Fe非晶質合金, Sn-Co-Fe-Ni-Cr非晶質合金, Sn-Co-Fe-Ni-Cr-Mn非晶質合金, Sn-Co-Cu-Fe-Ni-Cr-Mn非晶質合金, Sn-Zr-Fe-Ni-Cr非晶質合金, Sn-Zr-Cu-Fe-Ni-Cr-Mn非晶質合金, Sn-Mo-Fe-Ni-Cr非晶質合金, Sn-Mo-Cu-Fe-Ni-Cr-Mn非晶質合金, Sn-Ti-Fe-Ni-Cr非晶質合金, Sn-Ti-Cu-Fe-Ni-Cr-Mn非晶質合金などが挙げられる。

【0099】さらに、Xの元素より選択したC, P, B, La, Ce, Mg, Al, Zn, Bi, Si, Ge, Caの中の1元素を加えた元素から構成される、前記非晶質相を有する金属としては、Sn-Co-C非晶質合金, Sn-Ni-C非晶質合金, Sn-Fe-C非晶質合金, Sn-Cu-C非晶質合金, Sn-Fe-Ni-Cr-C非晶質合金, Sn-Co-Fe-Ni-Cr-C非晶質合金, Sn-Co-Cu-Fe-Ni-Cr-C非晶質合金, Sn-Co-Cu-Fe-Ni-Cr-Mn-C非晶質合金, Sn-Co-Cu-Fe-Ni-Cr-C非晶質合金, Sn-Co-Cu-Fe-Ni-Cr-Mn-C非晶質合金, Sn-Co-Mg非晶質合金, Sn-Ni-Mg非晶質合金, Sn-Fe-Mg非晶質合金, Sn-Cu-Mg非晶質合金, Sn-Co-Mg-Fe-Ni-Cr非晶質合金, Sn-Cu-Mg-Fe-Ni-Cr非晶質合金, Sn-Mg-Fe-Ni-Cr非晶質合金, Sn-Co-Si非晶質合金, Sn-Ni-Si非晶質合金, Sn-Fe-Si非晶質合金, Sn-Cu-Si非晶質合金, Sn-Co-Si-Fe-Ni-Cr非晶質合金, Sn-Cu-Si-Fe-Ni-Cr非晶質合金, Sn-Si-Fe-Ni-Cr非晶質合金, Sn-Co-Ge非晶質合金, Sn-Ni-Ge非晶質合金, Sn-Fe-Ge非晶質合金, Sn-Cu-Ge非晶質合金, Sn-Co-Ge-Fe-Ni-Cr非晶質合金, Sn-Cu-Ge-Fe-Ni-Cr非晶質合金, Sn-Ge-Fe-Ni-Cr非晶質合金, Sn-Co-La非晶質合金, Sn-Ni-La非晶質合金, Sn-Fe-La非晶質合金, Sn-Cu-La非晶質合金, Sn-Co-La-Fe-Ni-Cr非晶質合金, Sn-Cu-La-Fe-Ni-Cr非晶質合金, Sn-La-Fe-Ni-Cr非晶質合金, Sn-Co-Ca非晶質合金, Sn-Ni-Ca非晶質合金, Sn-Fe-Ca非晶質合金, Sn-Cu-Ca非晶質合金, Sn-Co-Ca-Fe-Ni-Cr非晶質合金, Sn-Cu-Ca-Fe-Ni-Cr非晶質合

金, Sn-Ca-Fe-Ni-Cr非晶質合金, Sn-Co-Zn非晶質合金, Sn-Ni-Zn非晶質合金, Sn-Fe-Zn非晶質合金, Sn-Cu-Zn非晶質合金, Sn-Co-Zn-Fe-Ni-Cr非晶質合金, Sn-Cu-Zn-Fe-Ni-Cr非晶質合金, Sn-Co-Al非晶質合金, Sn-Ni-Al非晶質合金, Sn-Fe-Al非晶質合金, Sn-Cu-Al非晶質合金, Sn-Co-Al-Fe-Ni-Cr非晶質合金, Sn-Cu-Al-Fe-Ni-Cr非晶質合金, Sn-Al-Fe-Ni-Cr非晶質合金, Sn-Co-P非晶質合金, Sn-Ni-P非晶質合金, Sn-Fe-P非晶質合金, Sn-Cu-P非晶質合金, Sn-Co-P-Fe-Ni-Cr非晶質合金, Sn-P-Fe-Ni-Cr非晶質合金, Sn-Co-B非晶質合金, Sn-Ni-B非晶質合金, Sn-Fe-B非晶質合金, Sn-Cu-B非晶質合金, Sn-Co-B-Fe-Ni-Cr非晶質合金, Sn-Cu-B-Fe-Ni-Cr非晶質合金, Sn-B-Fe-Ni-Cr非晶質合金, などが挙げられる。

【0100】また、さらに非晶質相を有する合金粒子は、前記合金例にあるように4種類以上の元素から構成されていても良い。

【0101】前記非晶質相を有する合金粒子を構成する元素の比率としては、以下の範囲が好ましい。非晶質相を有するSn·A·X合金粒子に含まれるSnの比率は、各原子の原子数において、 $Sn / (Sn + A + X) = 20 \sim 80$ 原子%、より好ましくは30~75原子%、さらに好ましくは40~70原子%の範囲であることが望ましい。さらに、各元素の比率(原子%)の大小は、好ましくは $Sn > A$ の1元素>Xの元素、より好ましくは $Sn > \text{全}A$ の元素>全Xの元素、の関係にあるのが望ましい。

【0102】非晶質相を有する合金粒子に含まれる、遷移金属元素Aの元素の比率は、20原子%から80原子%の範囲が好ましく、20原子%から70原子%の範囲がより好ましく、さらに20原子%から50原子%の範囲が好ましい。

【0103】非晶質相を有する合金粒子に含まれる、前記X元素の含有量は、0原子%から50原子%の範囲が好ましく、1原子%から40原子%の範囲がより好ましい。

【0104】金属結合半径、あるいはvan der Waals半径等から計算される原子のサイズが10%ないし12%以上異なる元素を2種類以上使用することで、非晶質化は起こりやすくなる。さらに、3元素以上を使用することでパッキング密度があがり、原子の拡散を容易でなくすることによって非晶質状態がより安定になり、非晶質化がさらに容易に起こりやすくなる。

【0105】原子サイズの小さなC, P, Bの元素の他にもO, Nの原子サイズの小さな元素を入れることによって上記金属元素間の隙間を減少させ、さらに原子の拡散を容易でなくすることができ非晶質状態がより安定になり、非晶質化がさらに容易に起こりやすくなる。前記本発明を形成する非晶質合金粒子の調製を酸素の含有された雰囲気下で行うことによって、酸素を含有させ、非晶質化が容易にはなるが、酸素含有量が5重量%を超える量になると、リチウム二次電池の負極材料として用いた場合、リチウムを貯えた後リチウムを放出する時の不可逆量（放出できなくなるリチウム量）が多くなり負極材料として適さなくなる。酸素元素の含有量は0.05重量%以上5重量%以下、好ましくは0.1重量以上3重量%以下である。

【0106】Sn, Al, Si, Geなどの金属元素の電極材層中の濃度は、電極構造体の中心部の集電体付近では低く、二次電池の電極として使用した場合の電解質と接する側で高く、濃度勾配があるのが好ましい。これによって、リチウム二次電池の負極に用いた場合、充放電時の負極の電極材料層の膨張収縮に起因する集電体と電極材料層との界面でのはがれを抑制することがさらに可能になる。

【0107】さらに、前記合金が、Li元素を2原子%以上30原子%以下含有することが好ましく、5原子%以上10原子%以下含有することがより好ましい。前記合金が、Li元素を含有することによって、前記合金を負極に用いたリチウム二次電池を作製した場合には、充放電時のリチウムの不可逆量も低減することができる。また、前記合金が、N, S, Se, Teから選択される一種類以上の元素を1%以上30%以下含有することも好ましい。N, S, Se, Te元素を含有することで、リチウム二次電池の負極に用いた場合、充放電時の負極の電極材料層の膨張収縮をさらに抑制することが可能になる。上記Li, N, S, Se, Teの合金への添加は、合金調製時又は調製後に、Li-Alなどの各種リチウム合金、チッ化リチウム、硫化リチウム、セレン化リチウム、テルル化リチウムの混合することによって、可能である。

【0108】非晶質相の割合が多くなると、結晶質であったシャープなX線回折チャートのピークはピークの半価幅が広がり、よりブロードとなる。前記非晶質相を有する前記非晶質合金は、Cu K α 線のX線回折 $2\theta=25^\circ \sim 50^\circ$ の範囲に現れるピークの半価幅が、0.2°以上であることが好ましく、0.5°以上であることがより好ましく、1.0°以上あることがさらに好ましい。さらに、Cu K α 線のX線回折 $2\theta=40^\circ \sim 50^\circ$ の範囲に現れるピークの半価幅が、0.5°以上であることが好ましく、1.0°以上あることがより好ましい。

【0109】非晶質スズ合金のCu K α 線源によるX線

回折分析では、回折角 $2\theta=25^\circ \sim 50^\circ$ にピークが観測され、概ね回折角 $2\theta=28^\circ \sim 37^\circ$ と、回折角 $2\theta=42^\circ \sim 45^\circ$ に主なピークが観察され、スズ含有量が大きく異なるければ、回折角と半価幅から計算される結晶子サイズとサイクル寿命の相関が認められる。即ち、スズ含有量が同程度であれば、結晶子サイズが小さいほど電池のサイクル寿命が伸びる。理想的には、X線回折ピークが無い結晶子サイズがゼロに近づく程良い。

【0110】特に、金属スズ、もしくはスズ-リチウム合金をリチウム電池の負極に用いた場合、スズ1原子当たり最大4.4のリチウム原子を取り込めることが知られており、単位重量あたりの理論容量は、790 Ah/kgであり、グラファイトの372 Ah/kgよりも、2倍以上理論的に高容量化できるが、二次電池にした場合の充放電サイクル寿命が短く実用化されていない。しかし、本発明のスズ合金の非晶質相を有する合金粒子からなる電極材料層を最適に調製することで、このような理論的に高い容量を実用化でき、更に充放電サイクル寿命や良好な放電特性などの他の性能についても共に向上去ることができる。

【0111】〔非晶質合金粒子の粒径〕前述したように主材としての非晶質合金粒子の平均粒径を、0.5 μm以上20 μm以下の範囲内に制御することが好ましい。このような平均粒径の粒子からなる層を板状集電体上に良好に形成することができる。さらに平均粒径を0.5 μm以上10 μm以下であることがより好ましい。

【0112】〔結晶子の大きさ〕非晶質合金粒子の結晶子、特に電極構造体に対して充放電を行う以前（未使用の状態）での合金粒子のX線回折分析から計算される結晶子の大きさは、好ましくは500 Å（オングストローム）以下の範囲に、より好ましくは200 Å以下の範囲に、さらに好ましくは100 Å以下の範囲に制御することがより好ましい。このように微細な結晶粒のものを用いることによって、充放電時の電気化学反応をより円滑にすることができ、充電容量を向上できる、また、充放電時のリチウムの出入りによって生じる歪みを小さく抑えて、サイクル寿命を伸ばすことができる。

【0113】尚、本発明において、粒子の結晶子の大きさとは、線源にCu K α を用いたX線回折曲線のピークの半価幅と回折角から次のScherrerの式を用いて決定したものである。

$$L_c = 0.94 \lambda / (\beta \cos \theta) \quad (\text{Scherrerの式})$$

Lc : 結晶子の大きさ

λ : X線ビームの波長

β : ピークの半価幅（ラジアン）

θ : 回折線のプラグ角

【0114】〔非晶質相の割合〕前記非晶質相を有する合金粒子を不活性ガス雰囲気下もしくは水素ガス雰囲

気下で、600°C以上の温度で熱処理して結晶化したものから得られるX線回折ピーク強度を結晶質100%（強度Ic）とすることで、非晶質相の割合を簡単に求めることができる。

【0115】前記非晶質相を有する合金粒子のX線回折ピーク強度をIaとすると非晶質相の割合は $(1 - I_a / I_c) \times 100\%$ である。本発明では上記式から計算される非晶質の割合は30%以上あることが好ましく、50%以上あることがより好ましく、70%以上あることがさらに好ましい。

【0116】〔非晶質合金粒子の好ましい比表面積〕非晶質合金粒子をリチウム二次電池の負極材料として用いる場合、充電時に析出するリチウムとの反応性を高め、均一に反応させるように、非晶質合金粒子は取り扱いが容易で電子伝導が低下して電極を形成した場合の電極のインピーダンスが高くならない程度に、また、電極材料層を形成しやすい程度に、粒子径は細かく、比表面積も大きい方が電気化学反応を容易にする点で好ましい。

【0117】前記非晶質合金粒子の比表面積は、1m²/g以上、さらには、5m²/g以上であることが好ましい。前記金属粉末の比表面積は、ガス吸着を用いた BET(Brunauer-Emmett-Teller)法で計測される。

【0118】〔非晶質合金粒子の酸化抑制〕粉末状の金属は、空気と反応して燃焼し酸化物になり易いが、前記合金粒子の表面を薄い酸化被膜もしくはフッ化物被膜で被覆することによって、合金粒子の酸化が進行するのを抑制することが可能になり、安定に保存することができる。上記酸化被膜で被覆する方法としては、合金粒子を調製後微量の酸素を導入して酸化被膜を形成する方法が挙げられる。また、合金粒子の調製を酸素を含有した雰囲気下で行うことによって、酸素を含有する合金粒子を調製する方法もある。この酸素を含有させることによって、非晶質化が容易になるが、酸素含有量が5重量%を超える量になると、リチウム二次電池の負極材料として用いた場合、リチウムを貯えた後リチウムを放出する時の不可逆量（放出できなくなるリチウム量）が多くなり負極材料として適さなくなる。酸化抑制は上記方法以外に、非晶質合金粒子の調製時に酸化防止剤を添加する方法もある。

【0119】上記フッ化物被膜を形成する方法としては、合金粒子を調製後フッ化水素酸あるいはフッ化アンモニウムなどのフッ素化合物を含有する溶液に浸漬処理し形成する方法が挙げられる。

【0120】薄い酸化物被膜もしくはフッ化物被膜で被覆した合金粒子の、酸素元素もしくはフッ素元素または酸素元素及びフッ素元素の含有量は5重量%以下、特に0.05重量%以上5重量%以下含有することが好ましい。さらに、酸素元素もしくはフッ素元素または酸素元素及びフッ素元素を3重量%以下、特に0.1重量%以

上3重量%以下含有することが好ましい。またさらに、合金粒子含有の少量元素の酸素元素もしくはフッ素元素が合金粒子表面に偏在することが好ましい。

【0121】酸素濃度の測定方法の一例としては、黒鉛ルツボで試料を加熱し、試料中の酸素を一酸化炭素に変換して熱伝導度検出器で検出する方法が挙げられる。フッ素濃度は、試料を酸などに溶解した後、アラズマ発光分析などの分析手法で測定される。

【0122】〔二次電池〕図2は、本発明の二次電池（リチウム二次電池）の断面を模式的に示す概念図であり、本発明の電極構造体である負極202と正極203が、イオン伝導体（電解質）204を介して対向し電池ハウジング（ケース）207内に収容され、負極202、正極203は、夫々負極端子205、正極端子206に接続している。

【0123】本発明では、例えば図1(a)もしくは(b)に示すような電極構造体を負極202に用いることによって、負極202は充電時にリチウムと合金化しても膨張が少ない非晶質合金粒子からなっているために、充放電を繰り返しても、電池ハウジング207内の膨張収縮が少なく、膨張収縮による電極材料層（充電時にリチウムを保持する層）の疲労破壊が小さく、充放電サイクル寿命の長い二次電池を作ることが可能になる。さらに、非晶質相を有し、結晶子サイズが小さい合金粒子は、放電時のリチウムの放出もスムーズに行われることによって、良好な放電特性が得られる。

【0124】〔負極202〕前述した本発明のリチウム二次電池の負極202としては、前述した本発明の電極構造体102が使用できる。

【0125】〔正極203〕前述した本発明の電極構造体を負極に用いたリチウム二次電池の対極となる正極203は、少なくともリチウムイオンのホスト材となる正極活物質から成り、好ましくはリチウムイオンのホスト材となる正極活物質から形成された層と集電体から成る。さらに該正極活物質から形成された層は、リチウムイオンのホスト材となる正極活物質と接着剤、場合によってはこれらに導電補助材を加えた材料から成るのが好ましい。

【0126】リチウム二次電池に用いるリチウムイオンのホスト材となる正極活物質としては、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、遷移金属窒化物、リチウム-遷移金属酸化物、リチウム-遷移金属硫化物、リチウム-遷移金属窒化物が用いられる。本発明の二次電池の正極活物質としては、より好ましくはリチウム元素を含有するリチウム-遷移金属酸化物、リチウム-遷移金属硫化物、リチウム-遷移金属窒化物を使用する。遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、遷移金属窒化物の遷移金属元素としては、例えば、d殻あるいはf殻を有する金属元素であり、Sc, Y, ランタノイド、アクチノイド、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, M

n, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pb, Pt, Cu, Ag, Auが好適に用いられる。

【0127】上記正極活物質（正極材料）もインタークレートするリチウムイオンの量（すなわち蓄電容量）を多くするために、非晶質相を有した材料を使用するのがより好ましい。非晶質相を有する正極活物質は前記負極を構成する非晶質相を有した合金粒子と同様にX線回折結果とSchererの式から計算される結晶子サイズは500Å（オングストローム）以下の範囲であることが好ましく、200Å以下の範囲であることがより好ましい。負極材料の非晶質合金粒子同様（回折角2θに対するX線回折強度の）X線回折チャートの2θに対する主ピークの半価幅が0.2°以上であることが好ましく、0.5°以上であることがより好ましい。

【0128】上記正極活物質の形状が粉末である場合には、接着剤を用いるか、焼結させて正極活物質層を集電体上に形成して正極を作製する。また、上記正極活性物質粉の導電性が低い場合には、前記電極構造体の活物質層の形成と同様に、導電補助材を混合することが適宜必要になる。上記導電補助材並びに接着剤としては、前述した本発明の電極構造体（102）に用いられるものが同様に使用できる。上記集電体の材料としてはアルミニウム、チタン、白金、ニッケル、ステンレススチールなどが挙げられる。集電体の形状としては電極構造体（102）に用いる集電体の形状と同様なものが使用できる。

【0129】（イオン伝導体204）本発明のリチウム二次電池のイオン伝導体には、電解液（支持電解質を溶媒に溶解させて調製した支持電解質溶液）を保持させたセパレータ、固体電解質、電解液を高分子ゲルなどでゲル化した固体電解質、などのリチウムイオンの伝導体が使用できる。

【0130】本発明の二次電池に用いるイオン伝導体の導電率は、25°Cにおける値として、好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることが必要である。

【0131】支持電解質としては、例えば、 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 等の酸、リチウムイオン（Li⁺）とルイス酸イオン（BF⁻⁴、PF⁻⁶、AsF⁻⁶、ClO⁻⁴、CF₃SO⁻³、BPh⁻⁴（Ph：フェニル基））からなる塩、及びこれらの混合塩、が挙げられる。また、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラアルキルアモニウムイオン等の陽イオンとルイス酸イオンからなる塩も使用できる。上記塩は、減圧下で加熱したりして、十分な脱水と脱酸素を行っておくことが望ましい。

【0132】上記支持電解質の溶媒としては、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルホルムアミド、テトラ

ヒドロフラン、ニトロベンゼン、ジクロロエタン、ジエトキシエタン、1,2-ジメトキシエタン、クロロベンゼン、アーブチロラクトン、ジオキソラン、スルホラン、ニトロメタン、ジメチルサルファイト、ジメチルサルオキシド、ギ酸メチル、3-メチル-2-オキザゾリジノン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-プロピルシドノン、二酸化イオウ、塩化ホスホリル、塩化チオニル、塩化スルフリル、又は、これらの混合液が使用できる。

【0133】上記溶媒は、例えば、活性アルミナ、モレキュラーシーブ、五酸化リン、塩化カルシウムなどで脱水するか、溶媒によっては、不活性ガス中でアルカリ金属共存下で蒸留して不純物除去と脱水をも行うのがよい。

【0134】電解液の漏洩を防止するために、固体電解質もしくは固体化電解質を使用するのが好ましい。固体電解質としては、リチウム元素とケイ素元素とリン元素と酸素元素から成る酸化物などのガラス、エーテル構造を有する有機高分子の高分子錯体、などが挙げられる。固体化電解質としては、前記電解液をゲル化剤でゲル化して固体化したものが好ましい。ゲル化剤としては電解液の溶媒を吸収するようなポリマー、シリカゲルなどの吸液量の多い多孔質材料を用いるのが望ましい。上記ポリマーとしては、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリルなどが用いられる。さらに、上記ポリマーは架橋構造のものがより好ましい。

【0135】前記セパレータは、二次電池内で負極202と正極203の短絡を防ぐ役割がある。また、電解液を保持する役割を有する場合もある。電解液を保持したセパレータは、イオン伝導体として機能する。

【0136】セパレータとしては、リチウムイオンが移動できる細孔を有し、かつ、電解液に不溶で安定である必要がある。したがって、セパレータとしては、例えば、ガラス、ポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン、フッ素樹脂、などの不織布あるいはミクロボア構造の材料が好適に用いられる。また、微細孔を有する金属酸化物フィルム、又は、金属酸化物を複合化した樹脂フィルムも使用できる。特に、多層化した構造を有する金属酸化物フィルムを使用した場合には、デンドライトが貫通しにくいため、短絡防止に効果がある。難燃材であるフッ素樹脂フィルム、又は、不燃材であるガラス、若しくは金属酸化物フィルムを用いた場合には、より安全性を高めることができる。

【0137】（電池の形状と構造）本発明の二次電池の具体的な形状としては、例えば、扁平形、円筒形、直方体形、シート形などがある。又、電池の構造としては、例えば、単層式、多層式スパイラル式などがある。その中でも、スパイラル式円筒形の電池は、負極と正極の間にセパレータを挟んで巻くことによって、電極面積を大

きくすることができ、充放電時に大電流を流すことができるという特徴を有する。また、直方体やシート形の電池は複数の電池を収納して構成する機器の収納スペースを有効に利用することができる特徴を有する。

【0138】以下では、図3、図4を参照して、電池の形状と構造についてより詳細な説明を行う。図3は単層式扁平形（コイン形）電池の断面図であり、図4はスパイアル式円筒型電池の断面図を表している。これらのリチウム電池は、基本的には図2と同様な構成で、負極、正極、イオン伝導体（電解質・セパレータ）、電池ハウジング、出力端子を有する。

【0139】図3、図4において、301と403は負極、303と406は正極、304と408は負極端子（負極キャップまたは負極缶）、305と409は正極端子（正極缶又は正極キャップ）、302と407はイオン伝導体、306と410はガスケット、401は負極集電体、404は正極集電体、411は絶縁板、412は負極リード、413は正極リード、414は安全弁である。

【0140】図3に示す扁平型（コイン型）の二次電池では、正極材料層を含む正極303と負極材料層を備えた負極301が少なくとも電解液を保持したセパレータのイオン伝導体302を介して積層されており、この積層体が正極端子としての正極缶305内に正極側から収容され、負極側が負極端子としての負極キャップ304により被覆されている。そして正極缶内の他の部分にはガスケット306が配置されている。

【0141】図4に示すスパイアル式円筒型の二次電池では、正極集電体404上に形成された正極（材料）層405を有する正極と、負極集電体401上に形成された負極（材料）層402を有した負極403が、少なくとも電解液を保持したセパレータのイオン伝導体407を介して対向し、多重に巻回された円筒状構造の積層体を形成している。当該円筒状構造の積層体が、負極端子としての負極406内に収容されている。また、当該負極缶406の開口部側には正極端子としての正極キャップ409が設けられており、負極缶内の他の部分においてガスケット410が配置されている。円筒状構造の電極の積層体は絶縁板411を介して正極キャップ側と隔てられている。正極406については正極リード413を介して正極キャップ409に接続されている。又負極403については負極リード412を介して負極缶408と接続されている。正極キャップ側には電池内部の内圧を調整するための安全弁414が設けられている。

【0142】前述したように負極301の活物質層、負極403の活物質層402に、前述した本発明の合金粒子材料からなる層を用いる。

【0143】以下では、図3や図4に示した電池の組み立て方法の一例を説明する。

(1) 負極(301, 403)と成形した正極(30

3, 406)の間に、セパレータ(302, 407)を挟んで、正極缶(305)または負極缶(408)に組み込む。

(2) 電解質を注入した後、負極キャップ(304)または正極キャップ(409)とガスケット(306, 410)を組み立てる。

(3) 上記(2)を、かしめることによって、電流は完成する。

【0144】なお、上述したリチウム電池の材料調製、及び電池の組立は、水分が十分除去された乾燥空気中、又は乾燥不活性ガス中で行うのが望ましい。

【0145】上述のような二次電池を構成する部材について説明する。

（絶縁パッキング）ガスケット(306, 410)の材料としては、例えば、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスルファン樹脂、各種ゴムが使用できる。電池の封口方法としては、図3と図4のように絶縁パッキングを用いた「かしめ」以外にも、ガラス封管、接着剤、溶接、半田付けなどの方法が用いられる。また、図4の絶縁板の材料としては、各種有機樹脂材料やセラミックスが用いられる。

【0146】（外缶）電池の外缶として、電池の正極缶または負極缶(305, 408)、及び負極キャップまたは正極キャップ(304, 409)から構成される。外缶の材料としては、ステンレススチールが好適に用いられる。特に、チタンクラッドステンレス板や銅クラッドステンレス板、ニッケルメッキ鋼板などが多用される。

【0147】図3では正極缶(305)が、図4では負極缶(408)が電池ハウジング（ケース）を兼ねているため、上記のステンレススチールが好ましい。ただし、正極缶または負極缶が電池ハウジングを兼用しない場合には、電池ケースの材質としては、ステンレススチール以外にも鉄、亜鉛などの金属、ポリプロピレンなどのプラスチック、又は、金属若しくはガラス繊維とプラスチックの複合材が挙げられる。

【0148】（安全弁）リチウム二次電池には、電池の内圧が高まった時の安全対策として、安全弁が備えられている。安全弁としては、例えば、ゴム、スプリング、金属ボール、破裂箔などが使用できる。

【0149】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0150】実施例1

（負極材料としての合金粉末の調製）平均粒径10ミクロンの金属スズ粉末、平均粒径3ミクロンのコバルト粉末を元素比20:80で混合し、中央化工機株式会社製：振動ミルModel MB-1装置のクロム硬(85%Fe-12%Cr-2.1%Co-0.3%Si-O.

3% Mn) 製の3リットル容器に原料を100 gと直径19 mmのクロム硬球を計12 kg入れて、容器内をアルゴンガスで置換した後、振動を10時間与えてSn-Co合金粉末を得た。

【0151】得られた粉末の組成分析をX線マイクロアナリシス(XMA)、誘導型プラズマ発光(ICP)分析で測定した。ICP分析では、主元素をFeとする0.4原子%未満の不純物が計測されたのみで、得られた合金粉末はほぼ原料のみの組成になっていると考えられる。

【0152】また、合金粉末の粒度分布は、株式会社堀場製作所製 光学式粒度分布測定装置(HORIBA LASER SCATTERING PARTICLE SIZE DISTRIBUTION ANALYZER LA-920)で水に超音波照射にて分散させて、分析した。平均粒子径は1.9ミクロンであった。

【0153】得られた合金粉末を、株式会社リガク製:エックス線回折装置RINT 2000にて、線元にCuのK α 線を用いた広角X線回折分析を行った。振動ミル処理前と処理後のX線回折チャートは図5に示した。振動ミル処理によって、半価幅が広がったピークが $2\theta = 25^\circ \sim 50^\circ$ に発現していることが分かる。X線回折チャートの主ピーク($2\theta = 30.4^\circ$ と 43.6°)の半価幅は、それぞれ 1.3° と 1.8° となった。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。また、X線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式から算出される結晶子サイズはそれぞれ 6.5 \AA と 4.9 \AA であった。

【0154】(負極の作製方法)上記で得られた金属粉91重量%に、導電補助材として黒鉛粉末4重量%、接着剤として2重量%のカルボキシメチルセルロース、3重量%のポリビニルアルコールに、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、18ミクロン厚の銅箔の両側に塗布し乾燥した後、ロールプレス機で加圧成形し、片側の電極材料層が40ミクロン厚で約2.6 g/ccの密度の電極構造体を作製した。

【0155】(二次電池の作製)本例では、図4に示した断面構造のAAサイズ(13.9 mm \varnothing \times 50 mm)のリチウム二次電池を作製した。以下では、図4を参照して、電池の各構成物の作製手順と、電池の組み立てについて負極の作製から説明する。

【0156】(1) 負極403の作製手順

上記で作製した電極構造体を、所定の大きさに切断し、ニッケル箔のタブをリードとしてスポット溶接で上記電極に接続し、負極403を得た。

【0157】(2) 正極406の作製

①炭酸リチウムと炭酸コバルトを1:2のモル比で混合した後、800°C空気気流で熱処理して、リチウム-コバルト酸化物を調製した。

②上記①において調製したリチウム-コバルト酸化物の

粉末に、アセチレンブラックの炭素粉3 wt(重量)%とポリフッ化ビニリデン粉5 wt%を混合した後、N-メチルピロリドンを添加した。

【0158】上記②で得られたペーストを、厚み20ミクロンのアルミニウム箔の集電体404に塗布乾燥した後、ロールプレス機で正極活物質層405の厚みを90ミクロンに調整した。さらに、アルミニウム箔のタブをリードとして超音波溶接機で接続し、150°Cで減圧乾燥して正極406を作製した。

【0159】(3) 電解液の作製手順

①十分に水分を除去したエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とを、等量混合した溶媒を調製した。

②上記①で得られた溶媒に、四フッ化ホウ酸リチウム塩(LiBF₄)を1M(mol/1)溶解したものを電解液として用いた。

【0160】(4) セパレータ

厚み25ミクロンのポリエチレンの微孔セパレータを用いた。後の工程で電解液を注入することによって、セパレータの細孔に電解液が保持され、イオン伝導体407として機能する。

【0161】(5) 電池の組み立て

組み立ては、露点-50°C以下の水分を管理した乾燥雰囲気下で全て行った。

①負極403と正極406の間にセパレータを挟み、セパレータ/正極/セパレータ/負極/セパレータの構成になるようにうず巻き状に巻いて、チタンクラッドのステンレススチール材の負極缶408に挿入した。

②次いで、負極リード412を負極缶408の底部にスポット溶接で接続した。負極缶の上部にネッキング装置でくびれを形成し、ポリプロピレン製のガスケット410付の正極キャップ409に正極リード413をスポット溶接機で溶接した。

③次に、電解液を注入した後、正極キャップ409をかぶせ、かしめ機で正極キャップ409と負極缶408をかしめて密閉し電池を作製した。尚、この電池は正極の容量を負極に比べて大きくした負極容量規制の電池とした。

【0162】電池の性能評価

実施例1で作製した電池の、充放電を行って求めた容量、充放電クーロン効率及びサイクル寿命の評価を行った。

【0163】容量試験は、以下のようにして行った。充電は正極活物質から計算される電気容量を基準として得た0.1C(容量/時間の0.1倍の電流)値の定電流にて行い電池電圧が4.2Vに達した時点で4.2Vの定電圧充電に切り換えて計10時間充電し、10分の休止の後、0.1C(容量/時間の0.1倍の電流)値の定電流で電池電圧が2.8Vに到達するまで放電し、10分の休止する、サイクルを1サイクルとして、充放電

試験を3サイクルまで行った。電池容量は、3サイクル目の放電電気量から求めた値にて評価した。

【0164】充放電クーロン効率は、次のようにして求めた。上記容量試験を施した時の充電電気量に対する放電電気量の割合を計算し、充放電クーロン効率として評価した。

【0165】更に、サイクル寿命は、上記容量試験で得られた3サイクル目の放電電気容量を基準として、0.5C（容量／時間の0.5倍の電流）の充放電と、10分の休憩時間からなるサイクル1サイクルとして行い、電池容量の60%を下回ったサイクル回数により評価した。なお、以上の結果をまとめて表1に示す。

【0166】実施例2～6および参考例1～2表1および表2に示す様に、金属スズ粉末、コバルト粉末を元素比を変えて、実施例1と同様の方法で振動ミルで振動を与えてSn-Co合金粉末を得た。得られたSn-Co合金粉末から、実施例1と同様の方法で、負極を作製し、さらにリチウム二次電池を作製し、充放電を行って求めた容量、充放電クーロン効率及びサイクル寿命の評価を行った。

【0167】図5は本発明の実施例3の振動ミル処理後のX線回折チャートを示す図、図6は本発明の実施例4の振動ミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【0168】図7には、実施例4にて調製した非晶質Sn-Co合金粉末の粒度分布の測定結果を示したものであり、平均粒径（メジアン径）は約2ミクロンであることがわかる。

【0169】実施例1と同様に測定したそれらの結果をまとめて表1および表2に示す。なお、表1および表2は、合金に含有されるSnの適正含有量を示す。

【0170】表1および表2は、実施例1から実施例6までと参考例1及び2で調製した非晶質スズ-コバルト合金粉末の組成及びX線回折データ、合金粉末から作製した電極を対極にリチウムを用いて充放電を行って求めた容量、合金粉末から作製した負極とコバルト酸リチウム(LiCoO₂)から作製した正極からなるリチウム二次電池の充放電クーロン効率及びサイクル寿命をまとめて示したものである。

【0171】表1の結果から、非晶質スズ合金粉末を負極活性物質（負極材料）に用いたリチウム二次電池では、スズの含有量が増すに従って、充放電のクーロン効率と充放電容量が増すことがわかった。しかし、スズ含有量が多すぎると非晶質化に必要な粉碎処理時間も増し、かつ非晶質化が容易でなくなり、充放電のサイクル寿命は低下することがわかった。

【0172】充放電のクーロン効率と充放電容量及び充放電サイクル寿命を考慮すると、スズの含有量は、好ましくは20原子%～80原子%、より好ましくは30原子%～70原子%であることがわかる。なお、ここでは示していないが、コバルト元素以外の遷移金属元素との合金も同様の結果であった。

【0173】

【表1】

表 1

$\text{Sn}_x - \text{Co}_y$	参考例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3
組成	x 18	20	30	42.8
	y 82	80	70	57.2
調製条件	振動ミル	振動ミル	振動ミル	振動ミル
処理時間 (h)	10h	10h	15h	15h
ピーク 1 の 2θ (deg.)	30.4	30.2	30.1	30.1
ピーク 1 半値幅 (deg.)	プロード	1.3	1.5	1.8
ピーク 1 結晶子サイズ Å	~ 0	65	57	47
ピーク 2 の 2θ (deg.)	43.6	43.6	43.6	43.6
ピーク 2 半値幅 (deg.)	1.8	1.8	2.0	2.4
ピーク 2 結晶子サイズ Å	49	49	45	38
充放電効率 1 回目	32	53	67	67
充放電効率 3 回目	91	93	97	97
放電容量 (mAh/g)	130	190	220	240
規格化サイクル寿命	1.0	2.5	2.8	2.9

【0174】

【表2】

表 2

$\text{Sn}_x - \text{Co}_y$	実施例 4	実施例 5	実施例 6	参考例 2
組成 x	61	70	80	82
	y	39	30	20
調製条件	振動ミル	振動ミル	振動ミル	振動ミル
処理時間 (h)	30h	30h	45h	45h
ピーク 1 の 2θ (deg.)	35.3	35.3	35.3	30.4
ピーク 1 半値幅 (deg.)	1.0	0.9	0.8	0.6
ピーク 1 結晶子サイズ Å	92	97	108	143
ピーク 2 の 2θ (deg.)	44.8	44.7	43.6	43.6
ピーク 2 半値幅 (deg.)	1.6	1.3	1.0	0.7
ピーク 2 結晶子サイズ Å	58	69	89	128
充放電効率 1回目	82	82	84	85
充放電効率 3回目	98	98	99	98
放電容量 (mAh/g)	380	400	410	410
規格化サイクル寿命	3.5	3.0	2.4	1.6

【0175】(注)

(1) ICP分析の結果、振動ミルでの混入不純物はFeが主で0.4原子%以下であった。

(2) サイクル寿命は、参考例1の寿命回数を1.0として規格化した。

(3) 調製に使用した振動ミルは中央化工機(株)製、Model MB-1を使用した。

【0176】実施例7～8および参考例3～4

本発明のリチウム二次電池用負極電極材の合金粒子は、非化学量論比組成であることを示す。

【0177】表3、4に示す様に、金属スズ粉末、コバルト粉末を元素比を変えて、実施例1と同様の方法で振動ミルで振動を与えてSn-Co合金粉末を得た。得られたSn-Co合金粉末から、実施例1と同様の方法で、負極を作製し、さらにリチウム二次電池を作製し、充放電を行って求めた容量、充放電クーロン効率及びサイクル寿命の評価を行った。

【0178】図8は本発明の実施例7の振動ミル処理後のX線回折チャートを示す図、図9は本発明の実施例8の振動ミル処理後のX線回折チャートを示す図、図10は参考例3のガストママイズ処理後のX線回折チャートを示す図、図11は参考例4の振動ミル処理後のX線回

折チャートを示す図である。その結果を表3および表4に、前述の実施例3、実施例4と共に示す。

【0179】なお、参考例3では、金属粉末の調製にガストママイズを用いた。ガストママイズの処理条件は以下の通りであった。平均粒度10ミクロンの金属スズ粉末、平均粒径3ミクロンのコバルト粉末を元素比2.0:8.0で混合し、ガストママイズ装置のルツボに導入し真空引きしてアルゴンガスに雰囲気を置換した後、溶融して溶湯を形成し、アルゴンガスを噴霧ガスとして使用して、アトマイズ法にて合金粉末を得た。平均粒径は、測定の結果7ミクロンであった。

【0180】Sn-Co合金では、 Sn_2Co_3 、 SnCo 、 Sn_2Co 、が金属間化合物であることが一般的に広く知られている。これらの金属間化合物は、スズとコバルトの原子比が簡単な整数比で表されている。

【0181】表3および表4は、上記金属間化合物と同一の比率あるいは異なる比率の、すなわち実施例3、4、5、7までと参考例3、4で調製した非晶質スズ-コバルト合金粉末の組成及びX線回折データ、合金粉末から作製した電極を対極にリチウムを用いて充放電を行って求めた容量、合金粉末から作製した負極とコバルト酸リチウム(LiCoO_2)から作製した正極からなる

リチウム二次電池の充放電クーロン効率及びサイクル寿命をまとめて示したものである。なお、実施例7のスズ-コバルト合金粉末の組成は $\text{Sn}_x \text{Co}_y$ の組成比に近い組成になっている。

【0182】表3および表4からは、金属間化合物の組成比、即ち化学量論組成からずれた方が非晶質化が起き

やすく、サイクル寿命も長いことがわかる。なお、ここでは示していないが、コバルト元素以外の遷移金属元素との合金も同様の結果であった。

【0183】

【表3】

表3

$\text{Sn}_x - \text{Co}_y$	参考例 3	実施例 7	実施例 4
組成	x	2	67
	y	3	33
調製条件 処理時間 (h)	ガスアトマイズ	振動ミル	振動ミル
		30h	30h
ピーク1の 2θ (deg.)	30.4	35.3	35.3
ピーク1半値幅 (deg.)	0.3	0.5	1.0
ピーク1結晶子サイズ Å	307	166	92
ピーク2の 2θ (deg.)	32.7	43.6	44.8
ピーク2半値幅 (deg.)	0.3	0.6	1.6
ピーク2結晶子サイズ Å	346	154	58
充放電効率 1回目	71	80	82
充放電効率 3回目	98	97	98
放電容量 (mAh/g)	177	390	380
サイクル寿命	1.0	3.8	4.6

【0184】

【表4】

表 4

$\text{Sn}_x - \text{Co}_y$	実施例 8	参考例 4	実施例 3
組成 x y	57.1	1	42.8
	42.9	1	57.2
調製条件	振動ミル	振動ミル	振動ミル
処理時間 (h)	30h	15h	15h
ピーク 1 の 2θ (deg.)	28.4	35.4	30.1
ピーク 1 半価幅 (deg.)	0.7	0.5	1.8
ピーク 1 結晶子サイズ Å	130	166	47
ピーク 2 の 2θ (deg.)	44.7	44.9	43.6
ピーク 2 半価幅 (deg.)	0.7	0.7	2.4
ピーク 2 結晶子サイズ Å	136	137	38
充放電効率 1 回目	75	70	67
充放電効率 3 回目	97	97	97
放電容量 (mAh/g)	280	240	240
サイクル寿命	4.6	2.7	3.7

【0185】(注) サイクル寿命は、参考例 3 の寿命回数を 1.0 として規格化した。

【0186】実施例 9

本発明のリチウム二次電池用負極電極材の合金粒子の非晶質化と電極及び電池性能を示す。

【0187】表 5 に示す様に、金属スズ粉末、コバルト粉末を元素比を変えて、実施例 1 と同様の方法で振動ミルで振動を与えて $\text{Sn}-\text{Co}$ 合金粉末を得た。得られた $\text{Sn}-\text{Co}$ 合金粉末から、実施例 1 と同様の方法で、負極を作製し、さらにリチウム二次電池を作製し、充放電を行って求めた容量、充放電クーロン効率及びサイクル寿命の評価を行った。

【0188】その結果を表 5 に、前述の実施例 4 と共に示す。図 12 は本発明の実施例 9 及び実施例 4 の振動ミル処理後の X 線回折チャートを示す図である。表 5 は、

実施例 9 と実施例 4 において、各種調製条件で調製した非晶質スズ合金粉末の非晶質化の程度と、電極及び電池性能をまとめたものである。

【0189】表 5 の結果から、ほぼ同一のスズ含有量であれば、非晶質スズ合金粉末の非晶質化が進むと電池の充放電サイクル寿命が伸びることがわかる。サイクル寿命と回折角 $2\theta = 42^\circ \sim 45^\circ$ のピーク 2 の半価幅から計算される結晶子サイズの方が $2\theta = 28^\circ \sim 36^\circ$ のピーク 1 のそれより相関が強いようである。

【0190】なお、ここでは示していないが、コバルト元素以外の遷移金属元素との合金も同様の結果であった。

【0191】

【表 5】

表 5

Sn _x - Co _y	実施例 9	実施例 4
仕込み比率 原子比	Sn : Co = 61 : 39	Sn : Co = 61 : 39
組成	Sn ₆₁ Co ₃₉	Sn ₆₁ Co ₃₉
調製条件	振動ミル	振動ミル
処理時間 (h)	10h	30h
ピーク 1 の 2θ (deg.)	35.3	35.3
ピーク 1 半価幅 (deg.)	0.8	1.0
ピーク 1 結晶子サイズ Å	101	92
ピーク 2 の 2θ (deg.)	43.6	44.8
ピーク 2 半価幅 (deg.)	1.0	1.6
ピーク 2 結晶子サイズ Å	87	58
規格化サイクル寿命	1.0	1.7

【0192】(注)

(1) ICP 分析の結果、不純物は Fe が主で 0.4 原子% 以下であった。

(2) サイクル寿命は、実施例 9 の寿命回数を 1.0 として規格化した。

【0193】実施例 10~11

本発明のリチウム二次電池用負極電極材の合金粒子の非晶質化と電極及び電池性能を示す。

【0194】表 6 に示す様に、平均粒径 10 ミクロンの金属スズ粉末、平均粒径 1~3 ミクロンのコバルト粉末を元素比 60 : 40 で混合し、ドイツ フリッキュ社製 P-5 遊星型ボールミル装置のステンレススチール

(85.3%Fe - 18%Cr - 9%Ni - 2%Mn - 1%Si - 0.15%S - 0.07%Cl) 製の 45cc 容器に、原料 5g と直径 15mm のステンレス製ボールを 12 個入れて、容器内をアルゴンガスで置換の後容器の蓋をして、加速度 17G で 4 時間 (実施例 10) および 10 時間 (実施例 11) 処理を施して Sn-Co 合金粉末を得た。

【0195】得られた粉末の組成分析を X 線マイクロアナリシス (XMA) で測定した。XMA の分析結果からは、遊星ボールミルの容器及びボールの成分が処理条件によって混入することが判明した。

【0196】得られた金属粉末を、線元に Cu の Kα 線を用いた広角 X 線回折分析を行った。遊星ボールミル処

理後の実施例 10 と実施例 11 の金属粉末の X 線回折チャートは図 13 に示した。遊星ボールミル処理時間を増やすことによって、半価幅がさらに広がっていることが分かる。

【0197】なお、図 45、46 に図 13 の実施例 10、11 の X 線回折チャートの拡大図を示す。

【0198】また、得られた Sn-Co 合金粉末から、実施例 1 と同様の方法で、負極を作製し、さらにリチウム二次電池を作製し、充放電を行って求めた容量、充放電クロス効率及びサイクル寿命の評価を行った。

【0199】その結果を表 6 に示す。表 6 は、実施例 10 と実施例 11 において、各種調製条件で調製した非晶質スズ合金粉末の非晶質化の程度と、電極及び電池性能をまとめたものである。

【0200】表 6 の結果から、ほぼ同一のスズ含有量であれば、非晶質スズ合金粉末の非晶質化が進むと電池の充放電サイクル寿命が伸びることがわかる。サイクル寿命と回折角 2θ = 42° ~ 45° のピーク 2 の半価幅から計算される結晶子サイズの方が 2θ = 28° ~ 36° のピーク 1 のそれより相関が強いようである。

【0201】なお、ここでは示していないが、コバルト元素以外の遷移金属元素との合金も同様の結果であった。

【0202】

【表 6】

表 6

$\text{Sn}_4 - \text{Co}_7$	実施例 10	実施例 11
仕込み比率	$\text{Sn} : \text{Co}$	$\text{Sn} : \text{Co}$
原子比	= 60 : 40	= 60 : 40
XMA組成	$\text{Sn}_{41.5}\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{45}\text{Cr}_{11}$	$\text{Sn}_{42.5}\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{44.5}\text{Cr}_{12}$
調製条件	遊星ボールミル 17G	遊星ボールミル 17G
処理時間 (h)	4h	10h
ピーク 1 の 2θ (deg.)	35.5	33.8
ピーク 1 半値幅 (deg.)	0.8	0.9
ピーク 1 結晶子サイズ Å	110	98
ピーク 2 の 2θ (deg.)	44.7	44.5
ピーク 2 半値幅 (deg.)	0.9	1.3
ピーク 2 結晶子サイズ Å	104	68
規格化サイクル寿命	1.0	1.2

【0203】(注)

(1) サイクル寿命は、実施例 10 の寿命回数を 1.0 として規格化した。

(2) 調製に使用した遊星型ボールミル P-7 を使用した。

【0204】実施例 12~15

本発明のリチウム二次電池用負極電極材の合金粒子の非晶質化と電極及び電池性能を示す。

【0205】表 7、8 に示す様に、金属スズ粉末、コバルト粉末、炭素粉末を元素比を変えて、遊星型ボールミルまたは回転粉碎機を用いて $\text{Sn}-\text{Co}$ 合金粉末を得た。

【0206】得られた $\text{Sn}-\text{Co}$ 合金粉末から、実施例 1 と同様の方法で、負極を作製し、さらにリチウム二次電池を作製し、充放電を行って求めた容量、充放電クロン効率及びサイクル寿命の評価を行った。

【0207】図 14 は本発明の、実施例 12 の遊星型ボールミル処理後の X 線回折チャート、実施例 13 の回転粉碎処理後の X 線回折チャート、実施例 14 の回転粉碎処理後の X 線回折チャート、実施例 15 の回転粉碎および

遊星型ボールミル処理後の X 線回折チャート、をまとめて示した図である。

【0208】なお、図 41~44 に図 14 の実施例 12~15 の X 線回折チャートの拡大図を示す。

【0209】その結果を表 7 および表 8 に示す。表 7 および表 8 は、実施例 12~15 において、各種調製条件で調製した非晶質スズ合金粉末の非晶質化の程度と、電極及び電池性能をまとめたものである。図 15 は本発明の実施例 12~15 のリチウム二次電池の IC 充放電サイクル寿命を示す図である。

【0210】表 7 および表 8 の結果から、ほぼ同一のスズ含有量であれば、非晶質スズ合金粉末の非晶質化が進むと電池の充放電サイクル寿命が伸びることがわかる。サイクル寿命と回折角 $2\theta = 42^\circ \sim 45^\circ$ のピーク 2 の半値幅から計算される結晶子サイズの方が $2\theta = 28^\circ \sim 36^\circ$ のピーク 1 のそれより相関が強いようである。なお、ここでは示していないが、コバルト元素以外の遷移金属元素との合金も同様の結果であった。

【0211】

【表 7】

表 7

Sn _x - Co _y	実施例 12	実施例 13
仕込み比率	Sn : Co : C =	Sn : Co : C =
原子比	40.5 : 53.9 : 5.6	40.5 : 53.9 : 5.6
組成	未測定	未測定
調製条件 処理時間 (h)	遊星ボールミル 17.5G × 2h	リング状媒体 回転粉碎機 1500rpm × 1h
ピーク 1 の 2θ (deg.)	30.4	35.6
ピーク 1 半値幅 (deg.)	0.8	0.7
ピーク 1 結晶子サイズ Å	111	118
ピーク 2 の 2θ (deg.)	43.3	44.4
ピーク 2 半値幅 (deg.)	1.7	1.8
ピーク 2 結晶子サイズ Å	54	51
規格化サイクル寿命	1.0	2.0

【0212】

【表8】

表 8

Sn _x - Co _y	実施例 14	実施例 15
仕込み比率 原子比	Sn : Co : C = 40.5 : 53.9 : 5.6	Sn : Co : C = 40.5 : 53.9 : 5.6
組成	未測定	未測定
調製条件 処理時間 (h)	リング状媒体 回転粉碎機 1500rpm × 1h	リング状媒体 回転粉碎機 1500rpm × 1h 遊星ボールミル 17.5G × 2h
ピーク 1 の 2θ (deg.)	30.8	プロードで測定不能
ピーク 1 半値幅 (deg.)	1.05	—
ピーク 1 結晶子サイズ Å	82	~ 0
ピーク 2 の 2θ (deg.)	43.9	プロードで測定不能
ピーク 2 半値幅 (deg.)	1.8	—
ピーク 2 結晶子サイズ Å	46	~ 0
規格化サイクル寿命	2.7	9.5

【0213】(注)

(1) サイクル寿命は、実施例 12 の寿命回数を 1.0 として規格化した。

(2) 調製に使用した遊星ボールミルはドイツフリッチャーフ製遊星型ボールミル P-7 を使用した。リング状媒体回転粉碎機には(株)奈良機械製作所 MICRO-S 使用した。

【0214】参考例5

結着剤として実施例 10 の 2 重量% のカルボキシメチルセルロース (CMC)、3 重量% のポリビニルアルコール (PVA) を、5 重量% のポリフッ化ビリニデン (PVDF) に替えて、溶媒は水に替えて、N-メチル-2-ピロリドンを使用する以外は実施例 10 と同様に電極を形成した。

【0215】さらにリチウム二次電池を作製し、充放電を行って求めた容量、充放電クーロン効率及びサイクル寿命の評価を行った。その結果を表 9 に、前述の実施例 10 と共に示す。

【0216】表 9 は、実施例 10 で作製した電極の水溶性高分子の結着剤をポリフッ化ビリニデン (PVDF) に替えて、作製した参考例 5 の電池の充放電特性を比較したものである。

【0217】表 9 の結果からは、フッ素樹脂系の結着剤より、水溶性高分子系の結着剤を用いて、非晶質スズ合金粉末から電極を形成した方が、電池の充放電サイクル寿命が伸びることがわかる。この理由としては、従来の黒鉛等のカーボン材料を用いた電極に比べて、スズ合金粉末が充電時にリチウムと合金化して膨張すること、カーボン材料に比べて合金粉末が电解液を吸収できないことなどから、水溶性高分子系の結着剤を用いた方が、金属粉との接着力が高く、多孔質で保液率の高い活物質層 (電極材料層) を形成することができるのではないかと推察される。

【0218】

【表 9】

表 9

$\text{Sn}_x - \text{Co}_y$	実施例 10	参考例 5
仕込み比率	$\text{Sn} : \text{Co}$	$\text{Sn} : \text{Co}$
原子比	= 60 : 40	= 60 : 40
XMA 組成	$\text{Sn}_{51.9}\text{Co}_{33.7}\text{Fe}_{13.3}\text{Cr}_{1.1}$	$\text{Sn}_{51.9}\text{Co}_{33.7}\text{Fe}_{13.3}\text{Cr}_{1.1}$
調製条件 処理時間 (h)	遊星ボールミル 17G × 4h	遊星ボールミル 17G × 4h
電極材料層形成の接着剤	CMC : 2wt % PVA : 3wt %	PVDF : 5wt %
充放電効率 1回目	76	15
充放電効率 3回目	98	23
規格化サイクル寿命	1.0	0.05

【0219】(注) サイクル寿命は、実施例10の寿命回数を1.0として規格化した。

【0220】実施例16

〔非晶質相を有する他の合金粉末材料の評価〕本発明の電極構造体に用いる他の合金材料として、更に次の表10および表11の材料を実施例1～15と同様の操作で調製し、X線回折分析を行ない、ピークの半価幅、結晶子サイズ、充放電クーロン効率、及び電池のサイクル寿命を求めた。その結果を表10および表11に示す。

【0221】また、図16～図36に各試料の合金材料を処理したX線回折チャートを示す。図16は実施例16のNo. 1の材料、図17は実施例16のNo. 2の材料、図18は実施例16のNo. 3の材料、図19は実施例16のNo. 4の材料、図20は実施例16のNo. 5の材料の各々をミル処理前と処理後のX線回折チャートを示す図である。

【0222】図21は実施例16のNo. 7の材料、図22は実施例16のNo. 8の材料、図23は実施例1

6のNo. 9の材料、図24は実施例16のNo. 11の材料の各々をミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【0223】図25は実施例16のNo. 16の材料、図26は実施例16のNo. 17の材料、図27は実施例16のNo. 18の材料の各々をミル処理前と処理後のX線回折チャートを示す図である。

【0224】図28は実施例16のNo. 20の材料、図29は実施例16のNo. 21の材料、図30は実施例16のNo. 22の材料、図31は実施例16のNo. 24の材料、図32は実施例16のNo. 25の材料、図33は実施例16のNo. 26の材料、図34は実施例16のNo. 27の材料、図35は実施例16のNo. 28の材料、図36は実施例16のNo. 29の材料の各々をミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【0225】

【表10】

表 10

No.	原料仕込 (原子比率)	ピーク 回折角 2θ deg.	半値幅 deg.	結晶子 サイズ Å	充放電 効率 %	規格化 サイクル 寿命
1	Sn ₆₃ Ni ₃₆	30.3	1.1	125	97	5.2
2	Sn ₆₃ Cu ₃₆	30.0	0.5	123	95	6.2
3	Sn ₆₃ Bi ₁₄ Co ₁₄	27.1	0.2	431	84	1.0
4	Sn ₄ Co ₉ Li ₅ N	35.0	1.0	92	86	5.0
5	Sn ₆₃ Co ₁₁ C ₁₄ Mg ₁₂	43.3	2.31	50	100	26.2
6	Sn ₆₀ Co ₃₀ Fe ₁₀	35.4	0.7	144	98	12.5
7	Sn ₆₀ Co ₂₁ Ni ₁₉	43.3	1.1	68	98	13.2
8	Sn _{60.4} Co _{30.4} Cu _{9.2}	43.2	1.4	65	98	28.7
9	Sn _{60.9} Co _{30.1} Ti _{1.0}	43.4	2.3	40	99	15.5
10	Sn _{60.1} Co _{31.3} Zr _{8.6}	44.7	1.1	85	98	10.5
11	Sn _{60.1} Co _{30.3} Nb _{9.6}	35.3	0.5	174	98	12.5
12	Sn _{60.4} Co _{30.4} Mo _{9.2}	35.32	0.6	177	99	8.5
13	Sn _{63.6} Co _{26.2} Ag _{0.2}	35.3	0.59	173	99	15.0
14	Sn _{62.6} Co _{24.6} Mg _{20.8}	35.4	0.6	169	100	20.0

【0226】

【表11】

表 11

No.	原料仕込 (原子比率)	ピーク 回折角 2θ deg.	半価幅 deg.	結晶子 サイズ Å	充放電 効率 %	規格化 サイクル 寿命
15	$\text{Sn}_{45}\text{Co}_{25}\text{Si}_{27}$	35.3	0.4	248	99	7.5
16	$\text{Sn}_{55}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{10}\text{P}_{10}$	35.3	0.7	144	98	15.0
17	$\text{Sn}_{55}\text{Co}_{27}\text{Fe}_{11.7}\text{P}_{10}$	35.7	0.7	140	98	13.5
18	$\text{Sn}_{44}\text{Fe}_{20}\text{C}_{16}$	44.8	1.3	89	100	7.8
19	$\text{Sn}_{55}\text{Co}_{44}\text{C}_{4.7}\text{Li}_{1.8}\text{Al}_{1.8}$	43.7	1.8	64	99	11.5
20	$\text{Sn}_{45}\text{Co}_{15}\text{La}_{15}\text{C}_6$	44.0	2.5	36	100	27.5
21	$\text{Sn}_{57.1}\text{Co}_{33.1}\text{Zn}_{4.8}$	44.9	1.1	106	98	15.0
22	$\text{Sn}_{50}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{10}$	44.5	1.1	61	98	11.0
23	$\text{Sn}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{10}$	37.6	10	9	98	10.0
24	$\text{Sn}_{50}\text{Cu}_{11}\text{Zr}_{28}\text{Al}_8$	38.9	8.0	11	99	18.7
25	$\text{Sn}_{57.4}\text{Cu}_{10.8}\text{Zr}_{24.8}\text{Al}_{4.8}\text{C}_{4.4}$	42.5	3.4	26	99	20.0
26	$\text{Sn}_{50}\text{Cu}_{24}\text{Nb}_{16}$	42.2	1.5	61	98	15.7
27	$\text{Sn}_{50}\text{Ni}_{16.6}\text{Fe}_{18.6}\text{B}_{6.6}$	43.7	1.1	81	98	15.0
28	$\text{Sn}_{50}\text{Ni}_{28}\text{Nb}_{12}$	43.6	1.7	52	98	14.1
29	$\text{Sn}_6\text{Co}_3\text{CuAl}_3$	43.5	1.6	56	99	27.3

【0227】表10および表11は、表1から表9までに調製した以外の各種非晶質スズ合金粉末の特性をまとめたものである。表には、X線回折ピークに対する半価幅と計算される結晶子サイズと、3サイクル目の充放電クーロン効率、及びNo. 3の合金粉末から調製した電極を負極に実施例同様に作製した電池のサイクル寿命の回数を1.0として規格化した値を示した。

【0228】合金調製の装置としては、主に遊星ボールミルを用いた。原料としては、No. 3に $\text{Sn}_{73}\text{Bi}_{27}$ 合金を、No. 4に Li_3N 合金を、No. 19に $\text{Li}_{50}\text{Al}_{50}$ 合金を用いたのを除き、純金属粉末を原料として使用した。

【0229】なお、表には調製された合金粉末の組成の分析値を示していないが、調製に使用した遊星ボールミルの容器とボールにステンレス製を使用するために、主にFe、ついでNi、Crが合金粉末に混入している。さらに、原料に酸素と結合しやすいZr、Tiを使用した場合には上記ステンレス材料の成分の混入量が増している。No. 24の場合、XMA分析結果からは、サン

プリング箇所にもよるが、組成は、 $\text{Sn}_{36.0}\text{Cu}_{7.1}\text{Zr}_{18.0}\text{Al}_{9.8}\text{Fe}_{19.8}\text{Cr}_{5.9}\text{Ni}_{2.9}\text{Mn}_{0.5}$ であった。

【0230】表10および表11の結果からは、スズ以外の元素の種類と比率を選択することによって、結晶子サイズを小さくし非晶質化を進めることができ、電池のサイクル寿命を伸ばすことができる事がわかる。

【0231】実施例17

本実施例は、実施例16等の本発明により調製した非晶質スズ合金粉末から作製した電極と対極に金属リチウム極使用し、電解液に前記実施例1に使用した電解液1Mの $\text{LiBF}_4/\text{EC-DMC}$ を使用し、セバレータには厚み25ミクロンの微孔性ポリプロピレンフィルムと厚み70ミクロンのポリプロピレン不織布を用い、セルを形成し、充放電を行い、電極材料層の重量当たりの最大の電極容量を計測した。

【0232】その結果を下記の表12に示す。

【0233】

【表12】

表 12

	合金粉末の元素組成比	電極層重量当たりの最大容量 mAh/g
表10 No.6 (実施例15)	S _{n_{0.7}} C _{0.3} F _{0.3}	490
実施例9	S _{n_{0.9}} C _{0.1}	520
表10 No.7	S _{n_{0.9}} C _{0.01} N _{i_{0.9}}	280
表10 No.8	S _{n_{0.4}} C _{0.3} C _{u_{0.3}}	420
表10 No.9	S _{n_{0.9}} C _{0.01} T _{i_{0.1}}	470
表10 No.10	S _{n_{0.1}} C _{0.1} Z _{r_{0.6}}	410
表10 No.11	S _{n_{0.1}} C _{0.01} N _{b_{0.9}}	470
表10 No.12	S _{n_{0.4}} C _{0.3} M _{o_{0.3}}	470
表10 No.13	S _{n_{0.9}} C _{0.01} A _{g_{0.9}}	440
-	S _{n_{0.9}} C _{0.01} C _{6.9}	550
表11 No.15 (実施例15)	S _{n_{0.9}} C _{0.01} S _{i_{0.7}}	700

【0234】現在市販されているリチウムイオン電池の負極材料で黒鉛の理論容量が372 mAh/g程度であり黒鉛から成る電極材料層の重量当りの容量は300 mAh/g程度であるので、本発明の上記表10のNo.7を除く材料が如何に高い容量値を有しているかが分かる。

【0235】参考として、図37、図38、図39に、表10のNo.1、表10のNo.2、実施例2の電池の充放電曲線を示した。

【0236】また、図40に、参考例6として銅箔上に電解メッキにより形成した金属スズ電極を負極に用いた電池の充放電曲線を示した。なお、金属スズ電極は下記の様にして作製したものを用いた。

【0237】本発明の電池では、いずれもメッキスズ電極の電池に比較してスムースな充放電カーブを示すことがわかる。

【0238】(電解メッキ金属スズ電極：図40の電池の負極)アセトンとイソプロピルアルコールで脱脂洗浄し乾燥した厚み18 μmの銅箔をカソード、スズ板をアノードとし、カソードとアノード間を6 cmとし、下記組成の硫酸銅の添加をしない電解液中、液温25°Cで、搅拌を行いながら、カソードとアノード間に直流電界を印加して、カソード電流密度を、10 mA/cm²とし、20°C/cm²通電して、金属スズから構成される層102を形成した。なお、この時のカソードとアノ-

ド間の電圧は1 Vであった。

【0239】(電解液組成)

硫酸第1スズ	40 g/l
硫酸	60 g/l
ゼラチン	2 g/l

溶媒は水を用いた。

【0240】水洗した後に、60 g/l、Na₃PO₄・12H₂Oを溶解した水溶液中で、60°Cの液温で、60秒間、処理した後に、水洗し、150°Cで減圧乾燥し電極構造体を作製した。

【0241】得られた金属スズから構成される電極材料層の厚みは40ミクロンであった。得られたメッキ層のX線回折ピークは、金属スズのピークであり、半価幅の狭い、結晶相であると判断できるものであった。

【0242】(リチウムとの電気化学的な挿入脱離による膨張評価)得られた上記電極構造体をカソードとして、リチウム金属をアノードとして、電解液に1M(モル/リットル)の四フッ化ホウ酸リチウムLiBF₄のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの1:1混合溶液を用いて、カソード電流密度2 mA/cm²で1.5時間通電して、カソードヘリチウム金属析出(挿入反応)による合金化を行い、1 mA/cm²で1.2V(v.s. Li/Li⁺)まで溶出(脱離反応)を行い、電極構造体の材料層の厚みの増加を測定してリチウムの挿入脱離後の膨張の割合を評価した。

【0243】表13は、本発明の実施例で作製した電極と対極に金属リチウム極を使用し、电解液に前記実施例に使用した电解液1MのLiBF₄/EC-DMCを使用し、セパレータには厚み25ミクロンの微孔性ポリプロピレンフィルムと厚み70ミクロンのポリプロピレン不織布を用い、セルを形成し、充放電を行い、電極の厚みの増加を計測し、本発明の非晶質スズ合金粉末をスズ金属粉末に替えて作製した参考例6の電極の膨張率を1.0として規格化して、まとめたものである。

【0244】本発明の非晶質合金粉末からなる電極は充放電によっても厚み方向の膨張が少ないことがわかる。

【0245】

【表13】

表13

実施例／参考例	膨張率の比
表10 No.1 (実施例16) ／参考例6	0.30
実施例2／参考例6	0.41
表10 No.2／参考例6	0.64
表10 No.4／参考例6	0.32
表11 No.19 (実施例16) ／参考例6	0.23
表10 No.5／参考例6	0.25
参考例3／参考例6	0.68
実施例15／参考例6	0.35

【0246】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、リチウムの酸化反応とリチウムイオンの還元反応を利用した二次電池において、負極が充放電サイクルを繰り返すと電極が膨張して集電能が低下し充放電サイクル寿命が伸びないという問題を解決できる電極構造体が提供される。ひいては、サイクル寿命の長い、放電曲線のならかな、高容量、高エネルギー密度の二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電極構造体の構造の一例を模式的に示す断面図である。

【図2】本発明の二次電池構成の一例を示す概略断面構成図である。

【図3】単層式偏平型電池の構造を示す断面図である。

【図4】スパイラル式円筒型電池の構造を示す断面図である。

【図5】本発明の実施例3の振動ミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図6】本発明の実施例4振動ミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図7】本発明の実施例4にて調製した非晶質Sn-Co合金粉末の粒度分布を示す図である。

【図8】本発明の実施例7の振動ミル処理後のX線回折

チャートを示す図である。

【図9】本発明の実施例8の振動ミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図10】参考例3のガストアマイズ処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図11】参考例4の振動ミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図12】本発明の実施例9及び実施例4の振動ミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図13】本発明の実施例10及び実施例11の遊星ボーグミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図14】本発明の実施例12～15の粉碎処理(非晶質化)後のX線回折チャートを示す図である。

【図15】本発明の実施例12～15のリチウム二次電池のIC充放電サイクル寿命を示す図である。

【図16】本発明の実施例16のNo.1の材料をミル処理前と処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図17】本発明の実施例16のNo.2の材料をミル処理前と処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図18】本発明の実施例16のNo.3の材料をミル処理前と処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図19】本発明の実施例16のNo.4の材料をミル処理前と処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図20】本発明の実施例16のNo.5の材料をミル

処理前と処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図21】本発明の実施例16のNo. 7の材料をミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図22】本発明の実施例16のNo. 8の材料をミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図23】本発明の実施例16のNo. 9の材料をミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図24】本発明の実施例16のNo. 11の材料をミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図25】本発明の実施例16のNo. 16の材料をミル処理前と処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図26】本発明の実施例16のNo. 17の材料をミル処理前と処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図27】本発明の実施例16のNo. 18の材料をミル処理前と処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図28】本発明の実施例16のNo. 20の材料をミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図29】本発明の実施例16のNo. 21の材料をミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図30】本発明の実施例16のNo. 22の材料をミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図31】本発明の実施例16のNo. 24の材料をミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図32】本発明の実施例16のNo. 25の材料をミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図33】本発明の実施例16のNo. 26の材料をミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図34】本発明の実施例16のNo. 27の材料をミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図35】本発明の実施例16のNo. 28の材料をミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図36】本発明の実施例16のNo. 29の材料をミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図37】本発明の実施例16の表10のNo. 1の電池の充放電曲線を示す図である。

【図38】本発明の実施例16の表10のNo. 2の電池の充放電曲線を示す図である。

【図39】本発明の実施例2の電池の充放電曲線を示す図である。

【図40】参考例6の電池の充放電曲線を示す図であ

る。

【図41】図14の実施例12のX線回折チャートの拡大図である。

【図42】図14の実施例13のX線回折チャートの拡大図である。

【図43】図14の実施例14のX線回折チャートの拡大図である。

【図44】図14の実施例15のX線回折チャートの拡大図である。

【図45】図13の実施例10のX線回折チャートの拡大図である。

【図46】図13の実施例11のX線回折チャートの拡大図である。

【符号の説明】

100 集電体

101 電極材料層

102 電極構造体

103 非晶質合金粒子

104 導電補助材

105 結着剤

202、301、403 負極

203、303、406 正極

204、302、407 イオン伝導体

205 負極端子

206 正極端子

207 電槽(ハウジング)

304 負極キャップ

305 正極缶

306、410 ガスケット

401 負極集電体

402 負極層

404 正極集電体

405 正極層

408 負極缶

409 正極キャップ

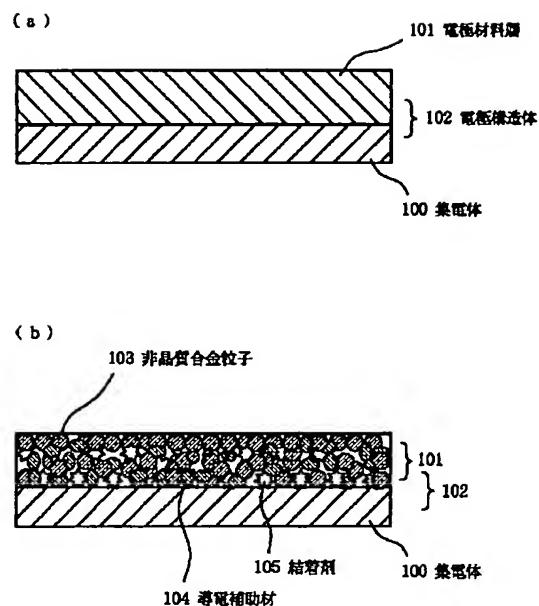
411 絶縁板

412 負極リード

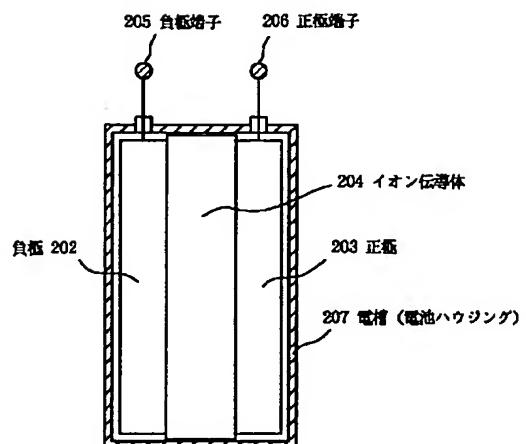
413 正極リード

414 安全弁

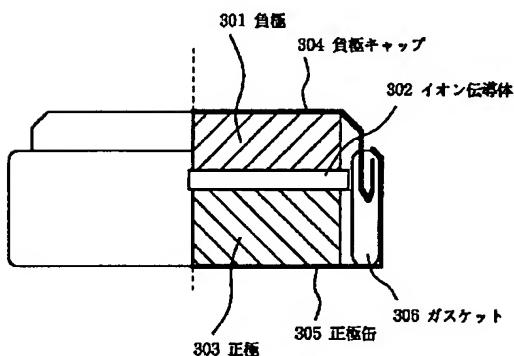
【図1】



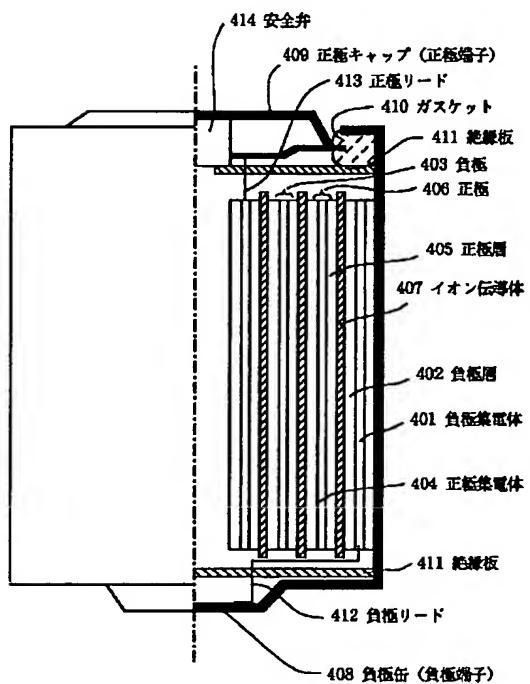
【図2】



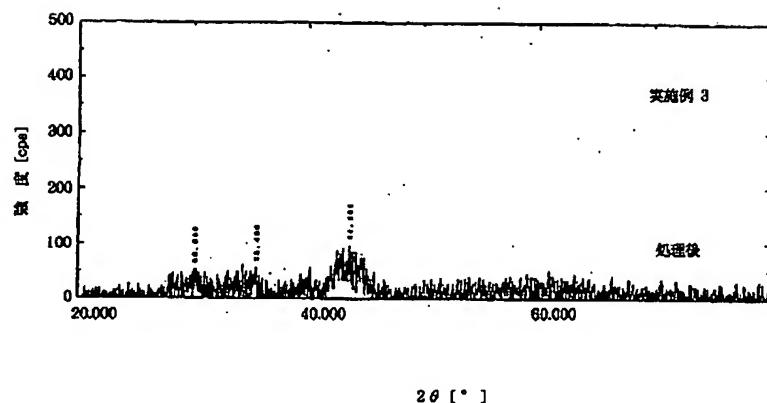
【図3】



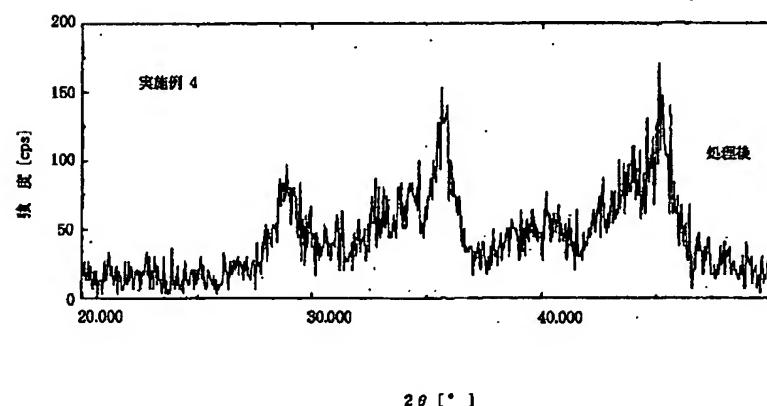
【図4】



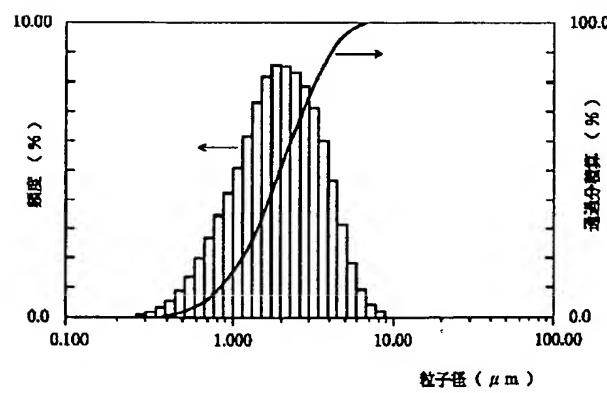
【図5】



【図6】

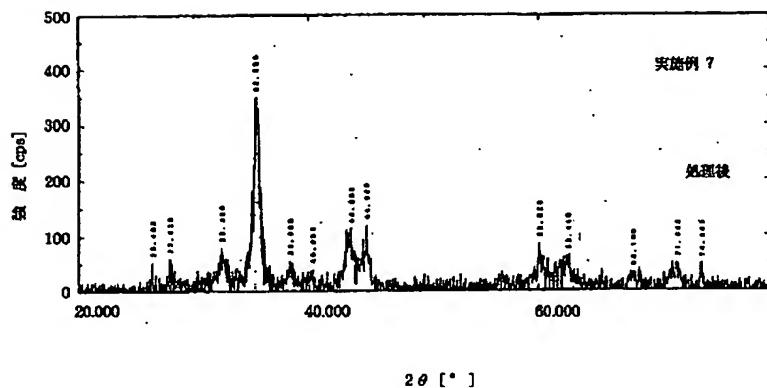


【図7】

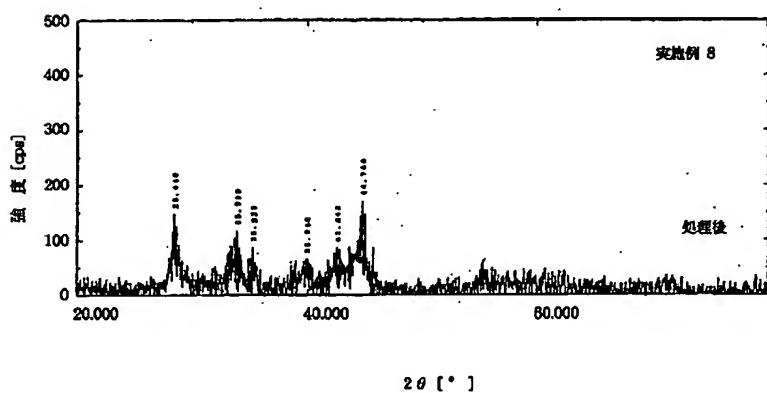


(B4) 00-311681 (P2000-31JL8

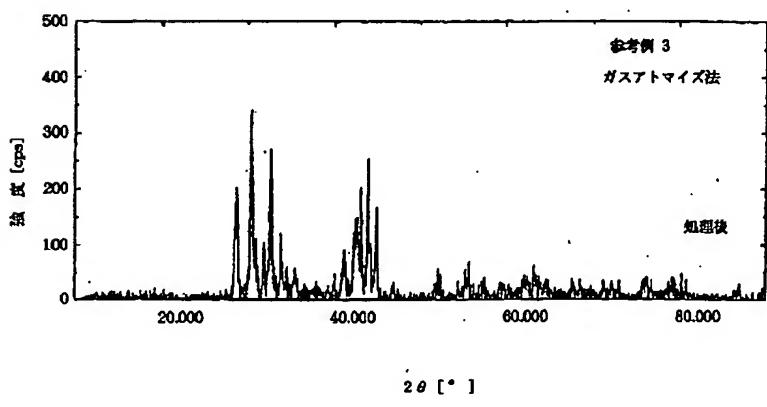
【図8】



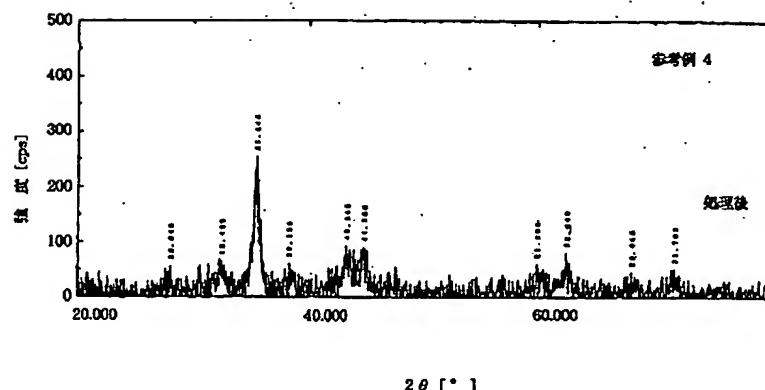
【図9】



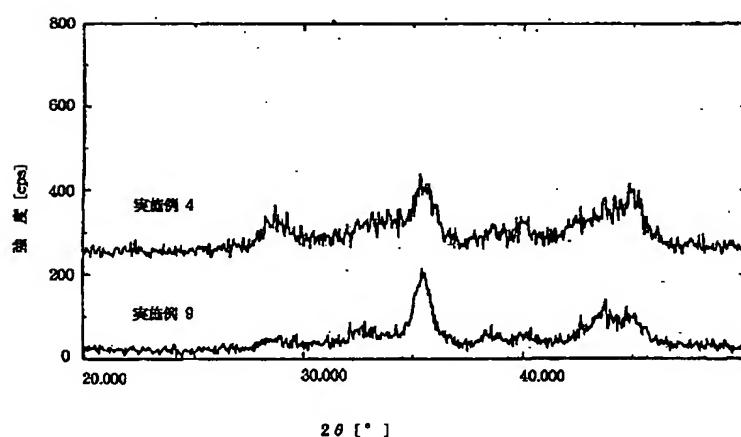
【図10】



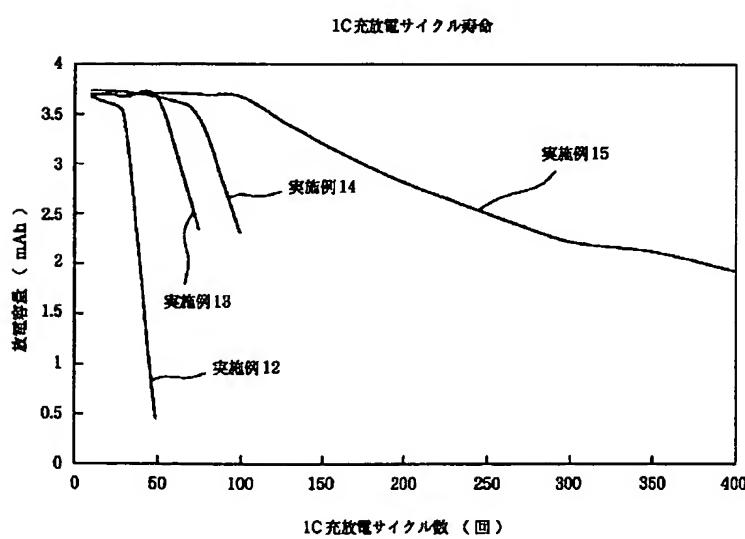
【図11】



【図12】

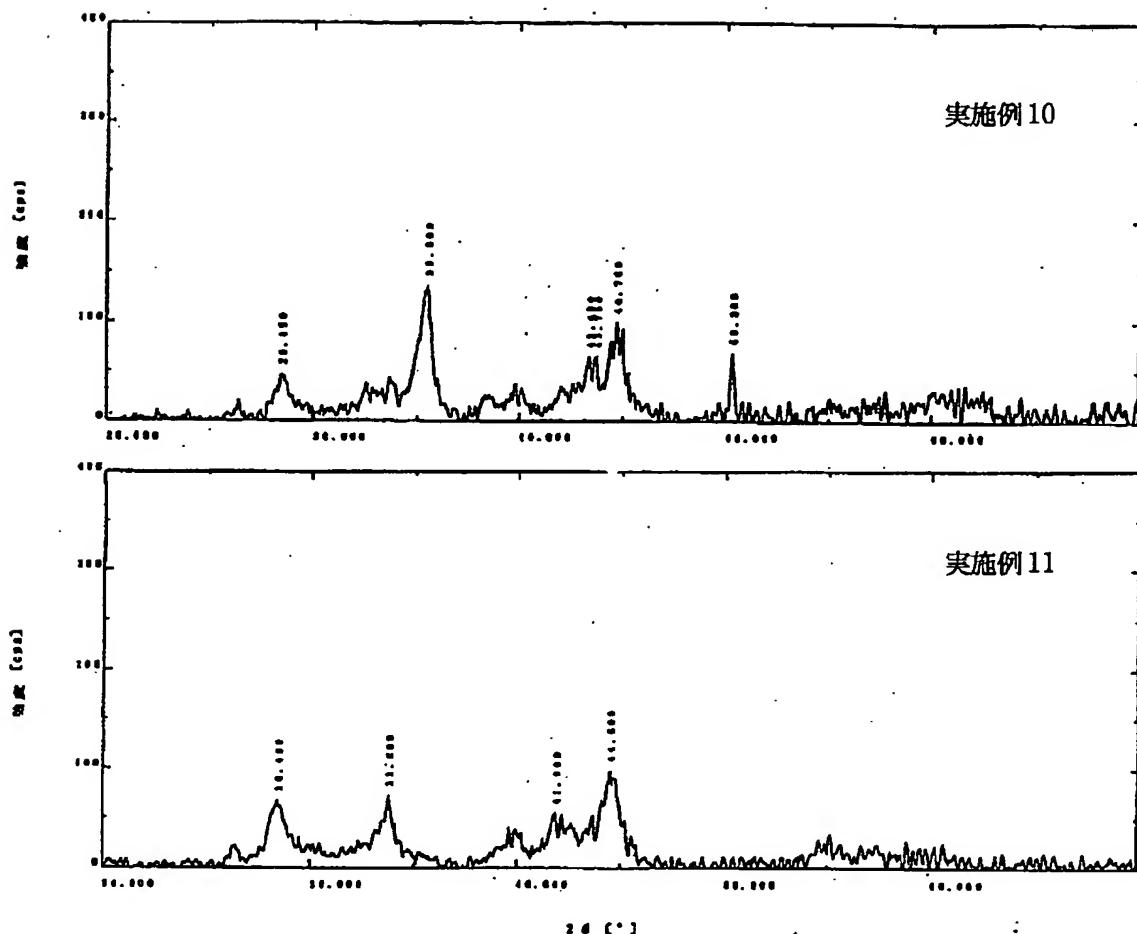


【図15】

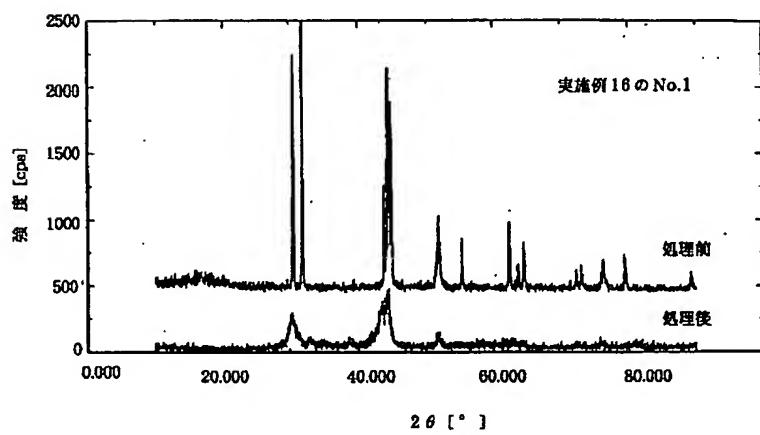


(B6) 00-311681 (P2000-31JL8

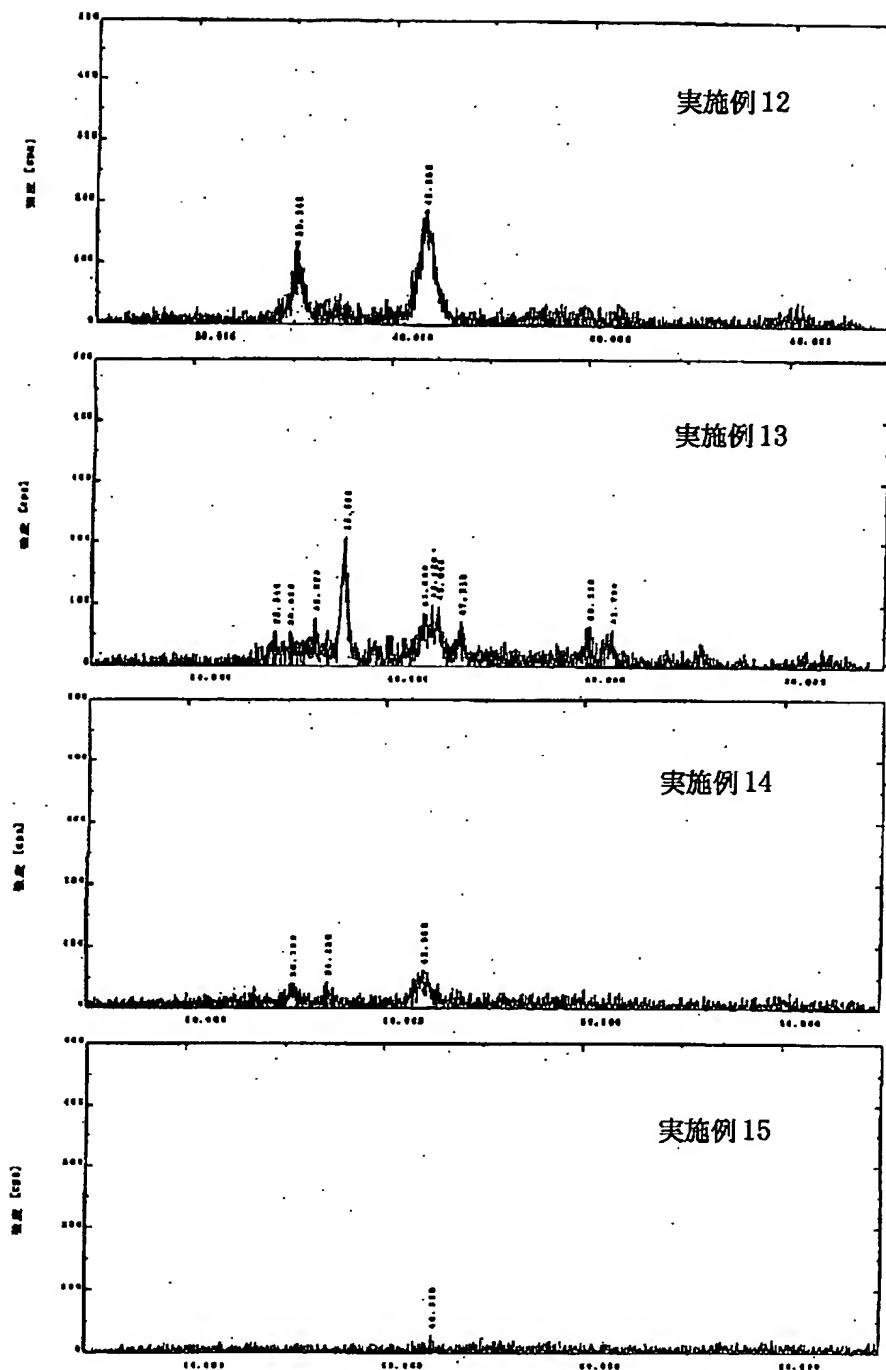
【図13】



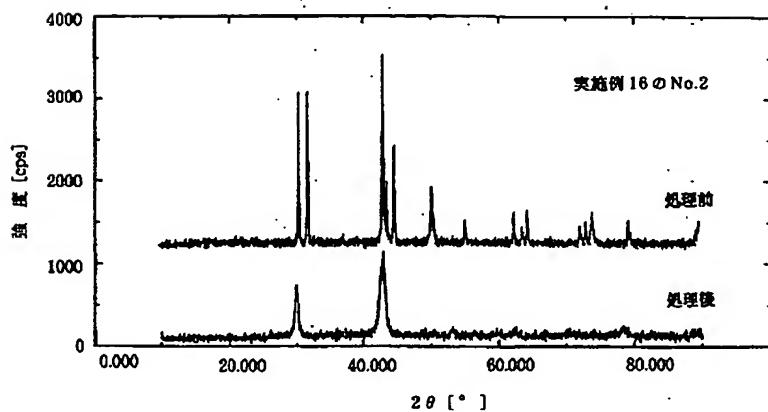
【図16】



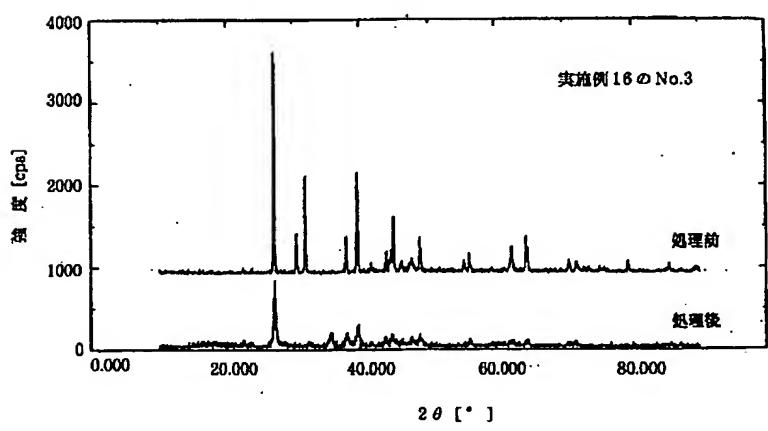
【図14】



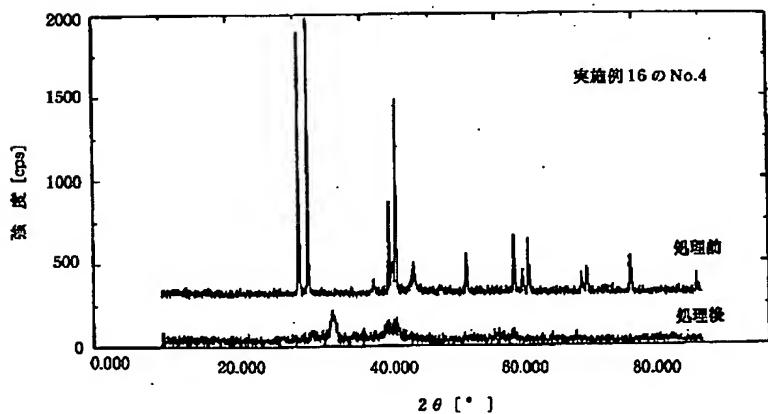
【図17】



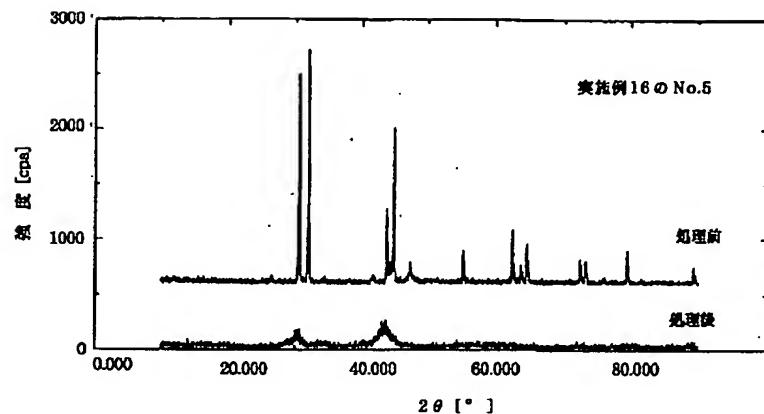
【図18】



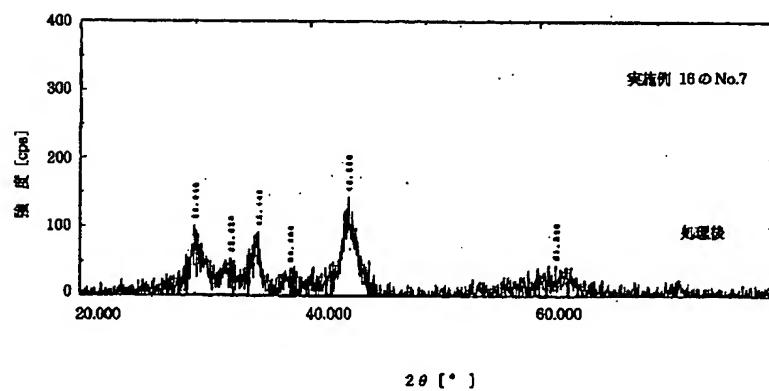
【図19】



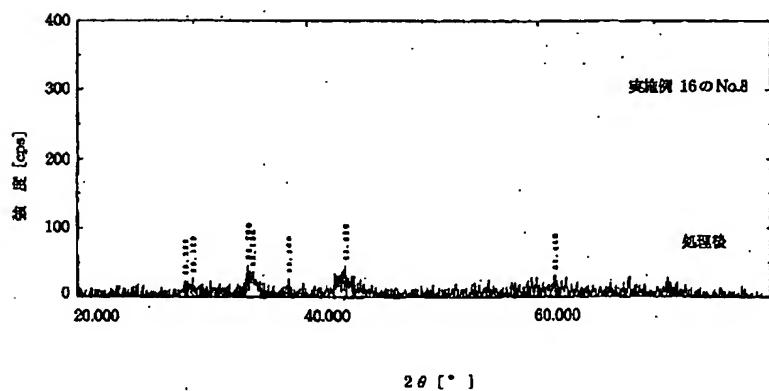
【図20】



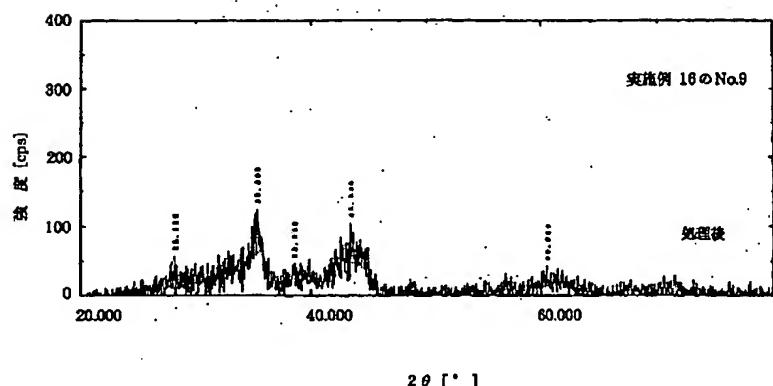
【図21】



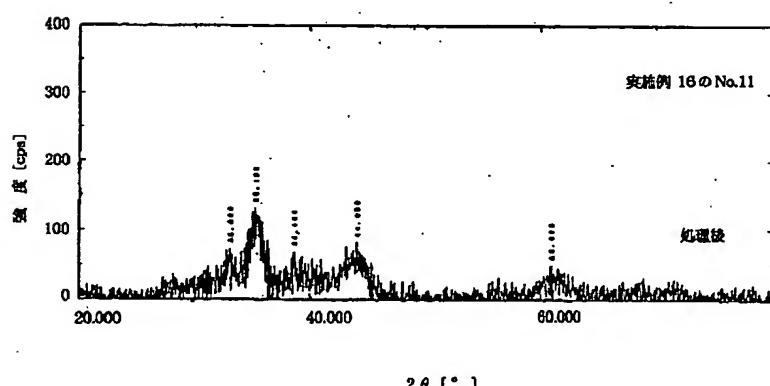
【図22】



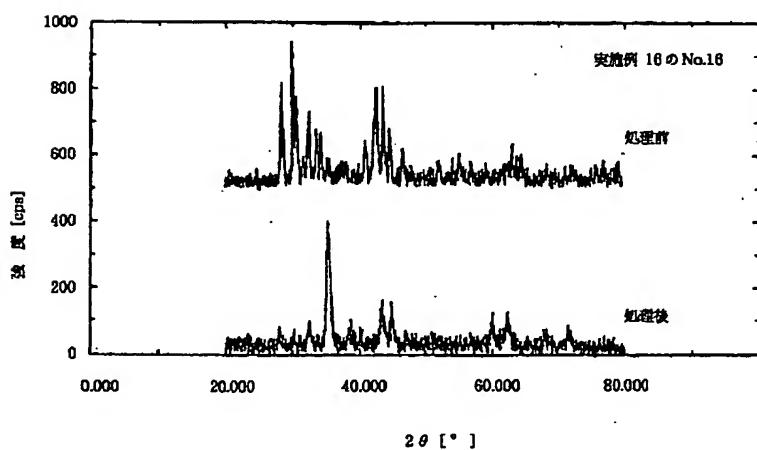
【図23】



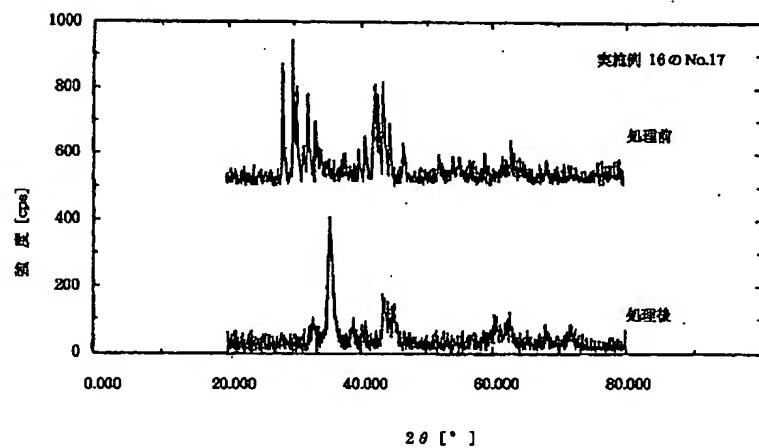
【図24】



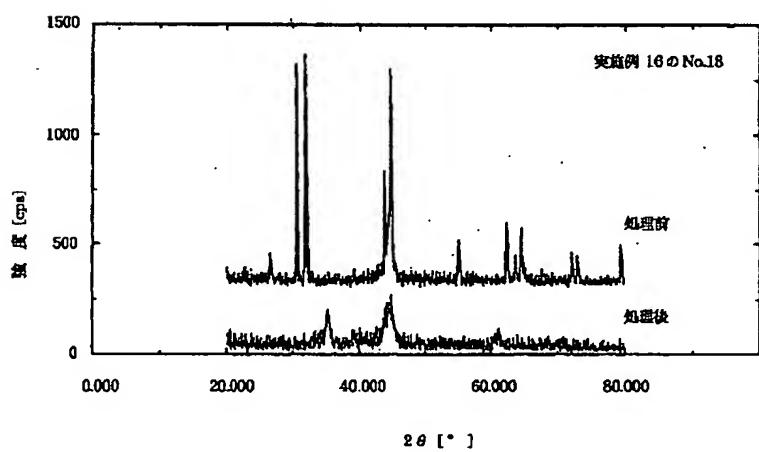
【図25】



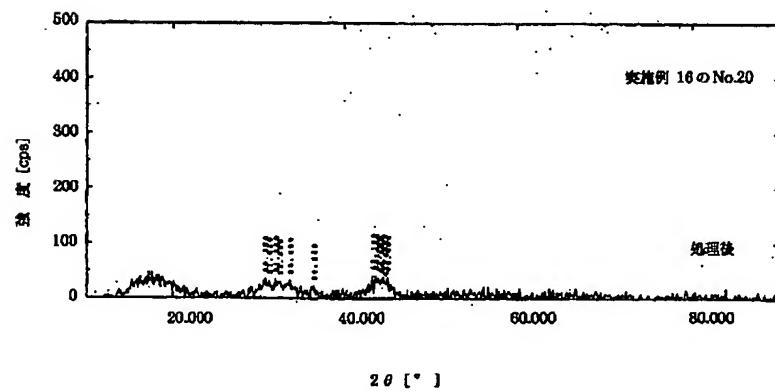
【図26】



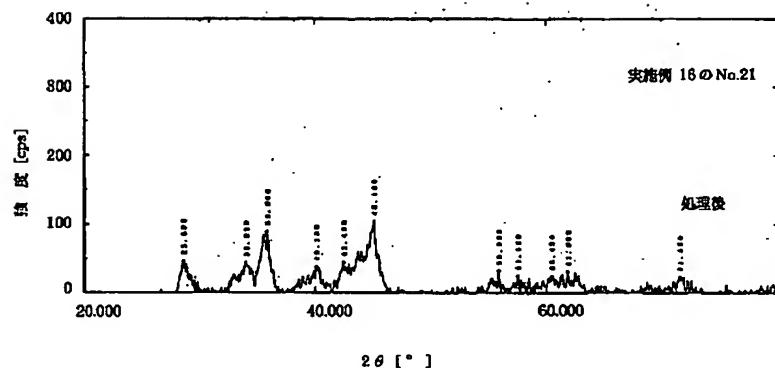
【図27】



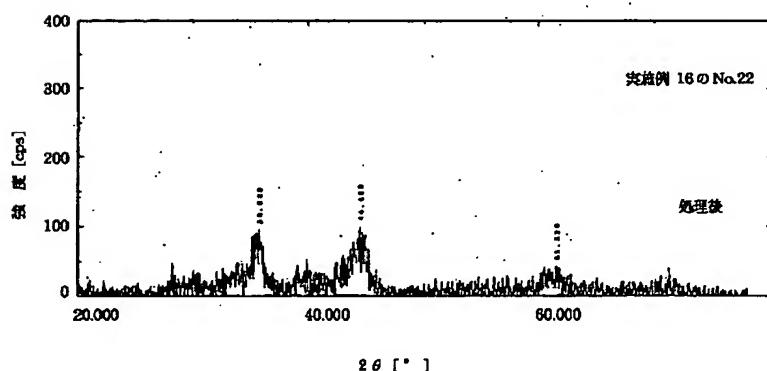
【図28】



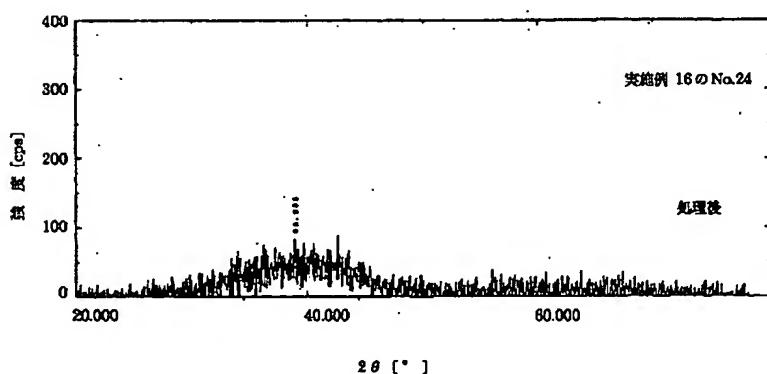
【図29】



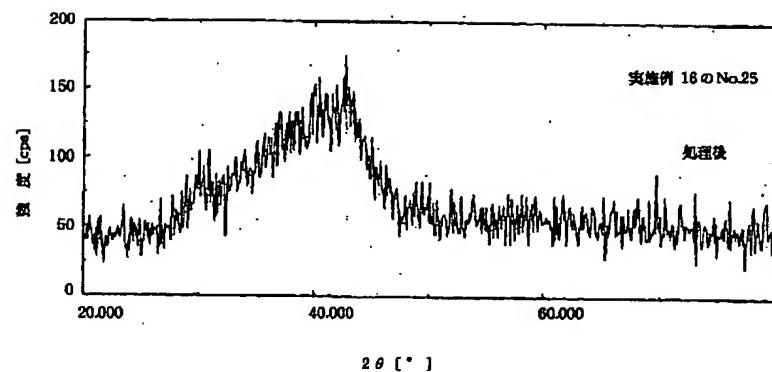
【図30】



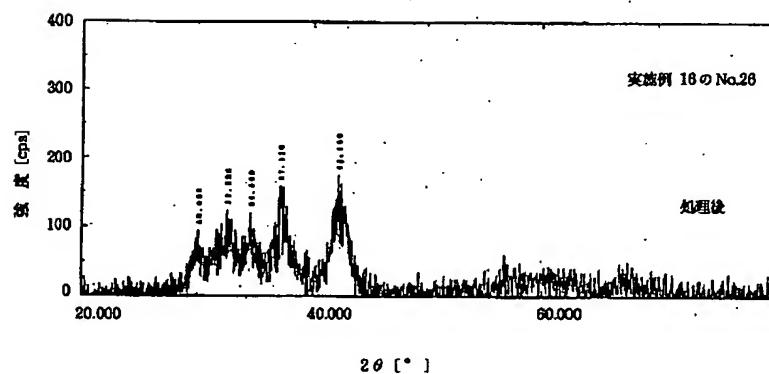
【図31】



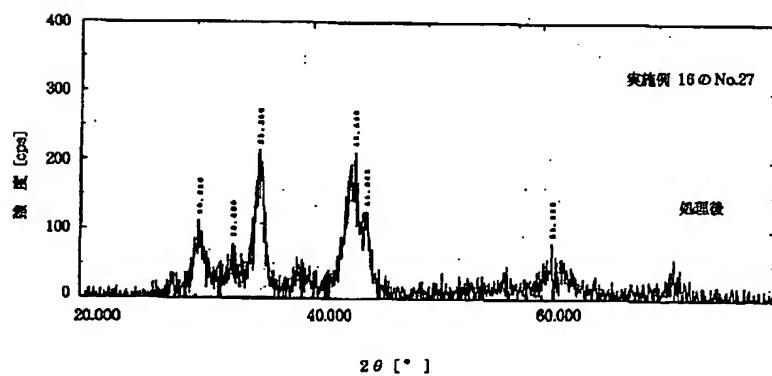
【図32】



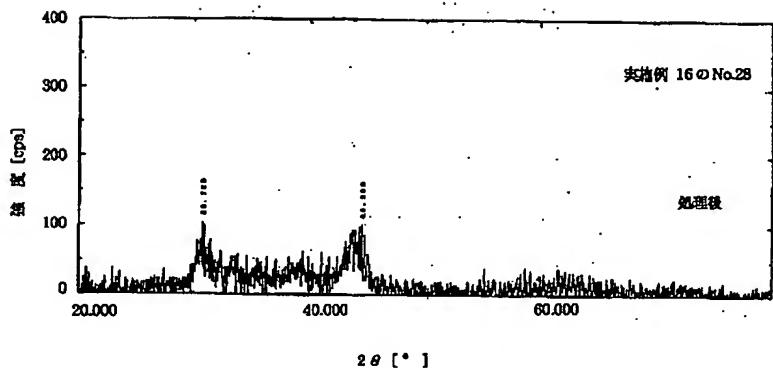
【図33】



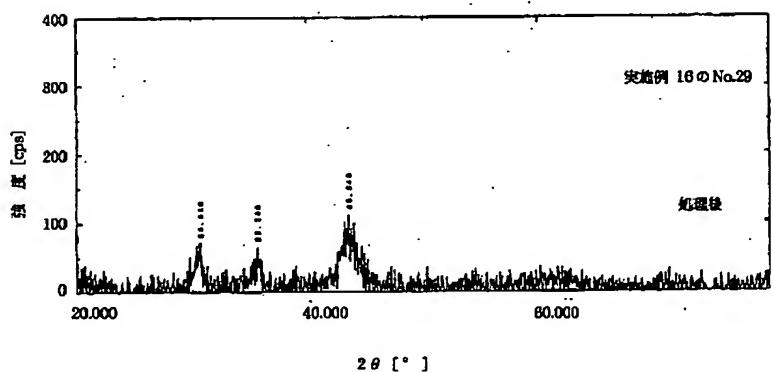
【図34】



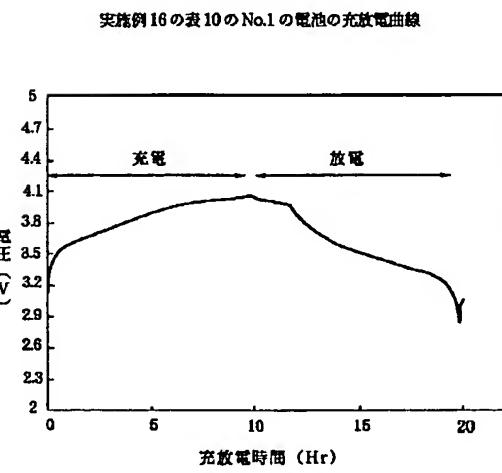
【図35】



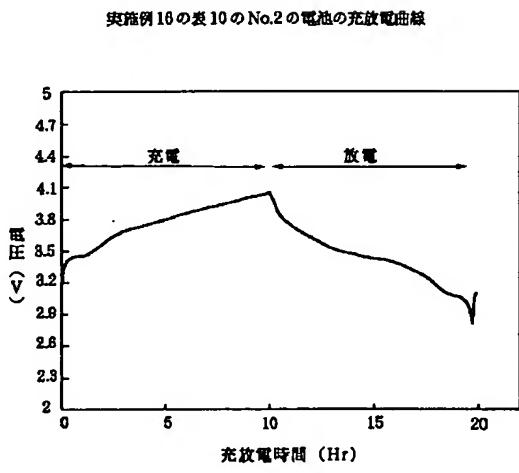
【図36】



【図37】

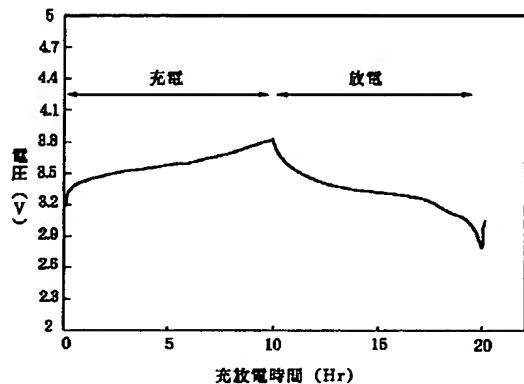


【図38】



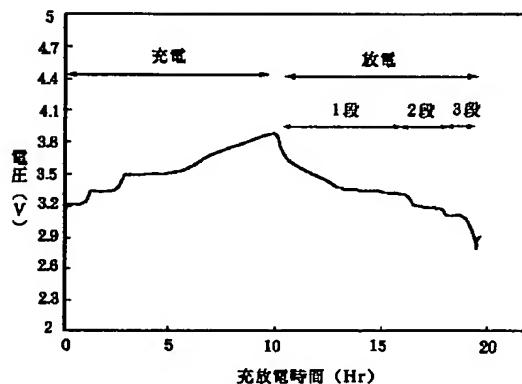
【図39】

実施例2の電池の充放電曲線

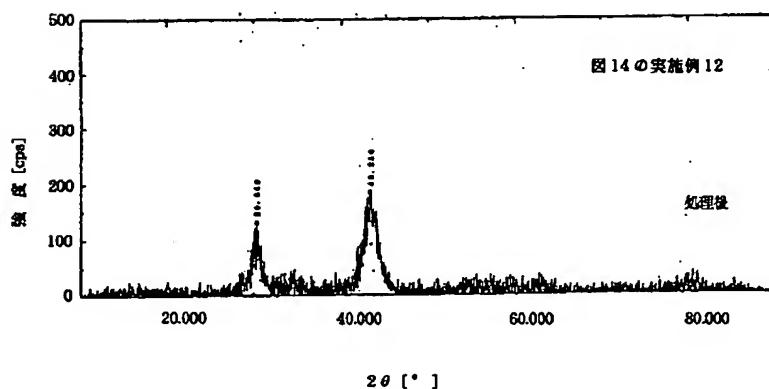


【図40】

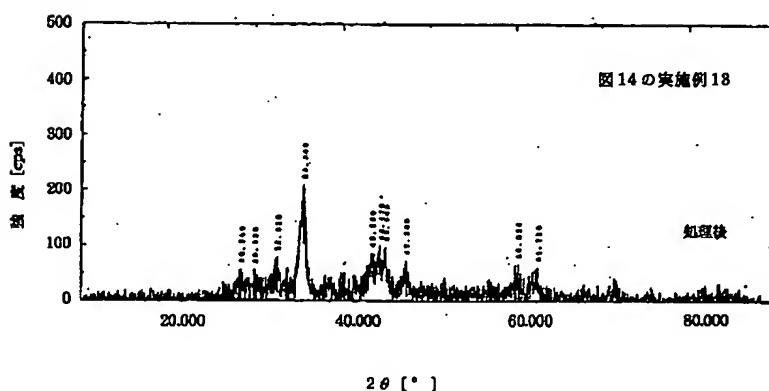
参考例6の電池の充放電曲線



【図41】

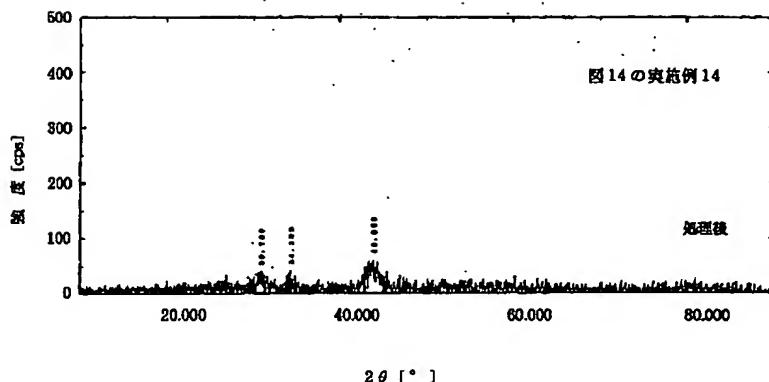


【図42】

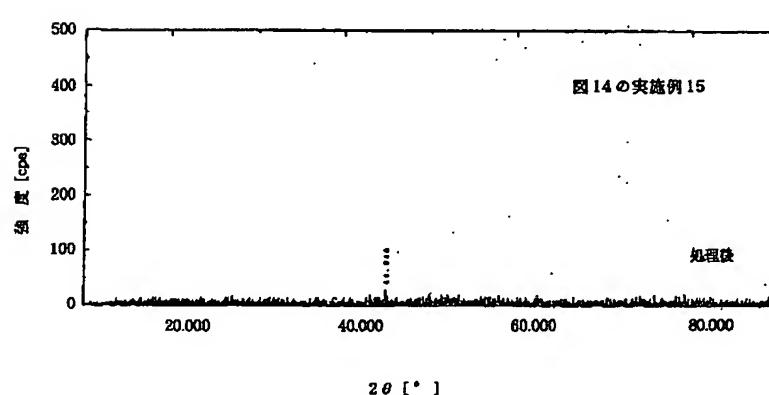


(46) 00-311681 (P2000-31JL8

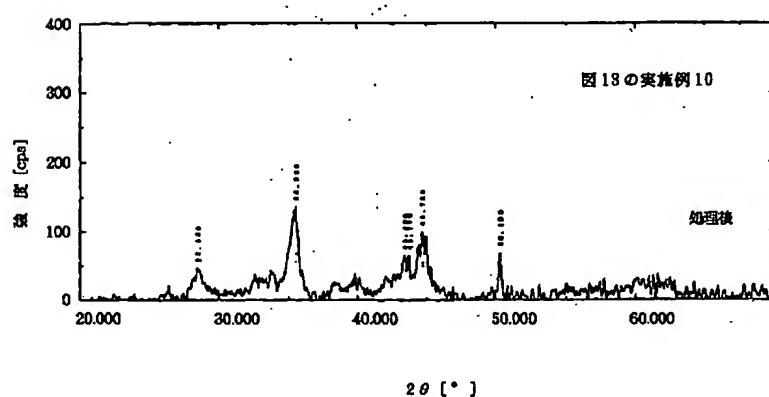
【図43】



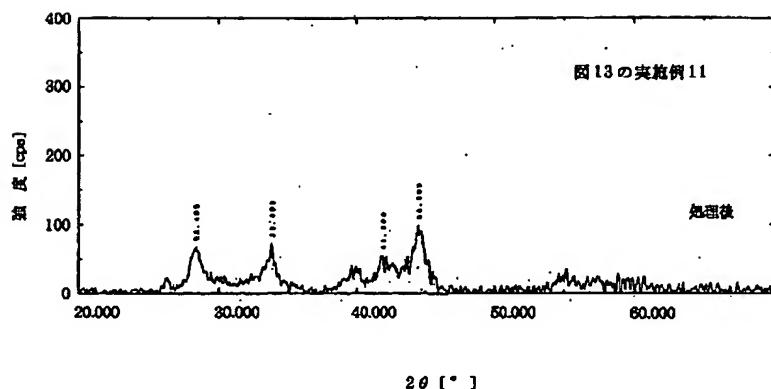
【図44】



【図45】



【図46】



フロントページの続き

Fターム(参考)
5H003 AA02 AA04 BB02 BD00 BD02
BD03 BD05
5H014 AA02 AA04 BB05 EE05 HH01
5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL11 AM03
AM04 AM05 BJ02 BJ03 BJ14
HJ01 HJ13